

THESE

Présentée pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

Spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination

Par

Régis PHILIPPE

SYNTHESE DE NANOTUBES DE CARBONE MULTI-PAROIS PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR CATALYTIQUE EN LIT FLUIDISE

Nouvelle classe de catalyseurs, étude cinétique et modélisation

Soutenue le 30 novembre 2006 devant le jury composé de :

<u>Président</u> :	Marc MONTHIOUX	Directeur de Recherches CNRS, Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) Toulouse.
<u>Rapporteurs</u> :	Cuong PHAM-HUU	Directeur de Recherches CNRS, Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC), Strasbourg.
	Gilles FLAMANT	Directeur de Recherches CNRS, Laboratoire des Matériaux, Procédés et Energie Solaire (PROMES), Font-Romeu.
<u>Membres</u> :	Philippe SERP.	Professeur ENSIACET/INP Toulouse.
	Brigitte CAUSSAT	Maître de conférences ENSIACET/INP Toulouse.
	Dominique PLEE	Chargé de mission Nanotechnologies, ARKEMA.
<u>Membres invités</u> :	Philippe KALCK	Professeur ENSIACET/INP Toulouse.
	Daniel BERNARD	Senior Advisor in Science and Technology, ARKEMA.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé dans l'équipe « nanotubes de carbone » du Laboratoire de Catalyse Chimie Fine et Polymères et dans l'équipe « CVD » du Laboratoire de Génie Chimique. Il s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre ces deux laboratoires et la société ARKEMA.

Je remercie vivement Brigitte Caussat et Philippe Serp, co-directeurs de ces travaux de recherche, pour m'avoir aidé et épaulé avec gentillesse tout au long de ces trois années. Je leurs suis également reconnaissant pour la confiance qu'ils m'ont témoignée, ce qui m'a permis de mener à bien et de façon autonome ce travail.

Je tiens également à remercier chaleureusement Philippe Kalck, directeur du Laboratoire de Catalyse, Chimie Fine et Polymères, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire dès le stage DEA et pour les discussions que nous avons eues, au cours desquelles j'ai pu apprécier sa compétence scientifique.

Mes remerciements s'adressent également à Dominique Plée, Patrice Gaillard et Daniel Bernard, ingénieurs ARKEMA, pour avoir suivi ces travaux durant trois années en apportant leur point de vue industriel, leurs compétences techniques et scientifiques et pour avoir accepté de participer à ce jury.

J'exprime ma profonde gratitude à Marc Monthieux, directeur de recherches CNRS et président du réseau nanotubes toulousain, qui me fait le plaisir de présider le jury de cette thèse.

Je remercie sincèrement Cuong Pham Huu, directeur de recherches CNRS, pour sa participation à ce jury en tant que rapporteur. Sa présence est garante pour moi d'un examen rigoureux et d'une critique juste de mes travaux.

Je tiens à assurer ma très grande reconnaissance à Gilles Flamant, directeur de recherches CNRS, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de juger ce manuscrit en tant que rapporteur.

Je tiens tout particulièrement à remercier toutes les personnes qui ont contribué, avec amabilité et compétence, à la réalisation d'analyses ou à ma formation sur les différentes

techniques d'analyse : Yolande Kihn (MET), Marie-Line De Solan (MEB), Bruno Lavelle (DRX), Gérard Chatainier (ESCA), Martine Auriol (BET) et Christine Rey-Rouch (granulométrie laser).

J'exprime toute ma gratitude à Michel Molinier, Alain Moreau et Etienne Prevost, techniciens des deux laboratoires que j'ai fréquentés, pour leur bonne humeur et leur précieuse aide technique.

Je ne saurais oublier tous les membres des deux laboratoires avec qui j'ai partagé d'excellents moments de vie et qui ont su rendre très agréables ces trois années de thèse.

Je souhaite vivement remercier mes parents et ma famille qui, tout au long de mes études, m'ont témoigné leur confiance et leur total soutien. Enfin je tient à remercier tout spécialement Anne-Laure, ma compagne, qui m'a soutenu et « supporté » pendant la rédaction de ce manuscrit...

A mes grands-parents et parents,

Résumé

Produire à grande échelle des nanotubes de carbone en maîtrisant les principaux paramètres de croissance et la morphologie de ces matériaux est un enjeu important en vue de l'exploitation industrielle de ces matériaux nanostructurés dans de nombreux domaines tels que l'élaboration de composites ou le stockage d'énergie. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail basé sur la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) mis en œuvre dans un procédé faisant appel à un lit fluidisé de particules catalytiques (FB-CCVD).

Dans un premier temps, nous avons mis au point, testé et caractérisé plusieurs catalyseurs en faisant varier leur méthode de préparation, la phase active et le support. Ceci nous a permis de dégager et de sélectionner un catalyseur optimal en tenant compte des performances catalytiques rencontrées et des contraintes imposées par l'emploi d'un lit fluidisé. Le catalyseur retenu, est constitué de fer supporté sur un support d'alumine et est préparé également par dépôt chimique en phase vapeur en lit fluidisé, à partir de ferrocène, sous pression réduite et en présence d'air. Il conduit à l'obtention massive de nanotubes de carbone multiparois, alignés sur le support, constituant une gangue enrobant la surface des grains catalytiques.

Par la suite, dans le cadre d'une étude cinétique, nous avons étudié l'influence des paramètres principaux de la réaction catalytique de formation des nanotubes de carbone à partir d'éthylène sur les caractéristiques physiques du lit fluidisé, l'efficacité du procédé et la qualité des nanotubes produits.

Les informations cinétiques et morphologiques collectées, associées à un modèle de bullage de type Kato et Wen, ont ensuite permis l'élaboration d'un modèle global du réacteur de synthèse de nanotubes de carbone en lit fluidisé à partir de notre catalyseur. Ce modèle permet de prédire les performances du procédé en fonction des conditions expérimentales appliquées mais aussi l'évolution des caractéristiques physiques de la poudre composite obtenue.

Enfin, dans une dernière partie, nous tentons de proposer une première explication du fonctionnement spécifique de notre catalyseur et de son évolution au cours de la synthèse des nanotubes de carbone alignés sur poudre.

Mots clés

Nanotubes de carbone multi-parois, catalyse, dépôt chimique en phase vapeur (CVD), lit fluidisé, cinétique, modélisation globale.

Abstract

Large scale production of carbon nanotubes with control of the main growth parameters and morphology is a challenging aim for future industrial exploitation of these nanostructured materials in numerous fields like composite production and energy storage. This work based on the fluidized bed catalytic chemical vapour deposition technique (FB-CCVD) lies in this industrial framework.

At first, several catalysts are produced by varying preparation method, active phase and support. They are tested and characterised in order to select an optimal catalyst taking into account encountered catalytic performances and fluidized bed constraints. The chosen catalyst is made of an iron film that coats an alumina support and is also produced by fluidized bed chemical vapour deposition on alumina, under low pressure, from ferrocene and air. This catalyst leads to the mass-production of aligned multi-walled carbon nanotubes that coat all the catalytic grains.

Then, within a kinetic study, the influence of the main parameters of carbon nanotubes growth has been studied on the fluidized bed physical characteristics, the process efficiency and the quality of the produced materials.

These results, on the basis of a Kato and Wen bubbling model, allow us to develop a global reactor model for the carbon nanotube formation using our catalyst. This model predicts the process performances and the morphological and physical characteristics of the composite powder present in the fluidized bed.

At last, we try to explain the peculiar working of our catalyst and describe the system evolution during the aligned multi-walled carbon nanotubes growth on the fluidized catalytic grains.

Keywords

Multi-walled carbon nanotubes, catalysis, chemical vapour deposition (CVD), fluidized bed, kinetics, global modelling.

Sommaire

Introduction générale	p.1
Chapitre 1 : Introduction bibliographique	p.4
1.1) Généralités	p.4
1.1.1) Les formes allotropiques du carbone	p.4
1.1.2) Structure des nanotubes de carbone	p.6
1.1.2.1) Nanotubes mono-paroi	p.6
1.1.2.2) Nanotubes multi-parois	p.7
1.1.3) Propriétés remarquables des nanotubes de carbone	p.8
1.1.3.1) Propriétés mécaniques	p.8
1.1.3.2) Propriétés électriques	p.9
1.1.3.3) Autres propriétés	p.9
1.1.3.4) Toxicité des nanotubes de carbone	p.11
1.1.4) Principales applications potentielles des nanotubes de carbone	p.11
1.2) Voies de synthèse des nanotubes de carbone	p.14
1.2.1) Voies « hautes températures »	p.14
1.2.2) Voies « moyennes températures »	p.15
1.2.2.1) CCVD homogène	p.16
1.2.2.2) CCVD hétérogène en lit fixe (poudre ou substrats plans)	p.19
1.2.2.3) CCVD hétérogène en lit fluidisé	p.21
1.3) Données sur le marché actuel des nanotubes de carbone	p.26
1.4) Les procédés CVD « grande échelle » pour la synthèse de nanotubes de carbone	p.27
1.4.1) CVD homogène : le procédé HiPCO	p.28
1.4.2) CCVD hétérogène sur substrats plans	p.29
1.4.3) CCVD hétérogène en lit fixe	p.29
1.4.4) CCVD hétérogène en lit fluidisé	p.32
1.5) Conclusion et objectifs de ce travail	p.35

1.6) Références bibliographiques	p.37
--	------

Chapitre 2 : Optimisation du système catalytique	p.43
---	------

2.1) Préparation de catalyseurs supportés pour la synthèse de nanotubes de carbone	p.43
---	------

2.1.1) Méthodes de préparation	p.43
--------------------------------	------

2.1.2) Métaux	p.45
---------------	------

2.1.3) Supports catalytiques	p.46
------------------------------	------

2.2) Le catalyseur initial du procédé de production en lit fluidisé de nanotubes multi-parois Arkema-LCCFP-LGC	p.48
---	------

2.3) « Screening » catalytique métal/support/technique de préparation	p.53
--	------

2.3.1) Voie humide	p.54
--------------------	------

2.3.1.1) Imprégnation liquide	p.54
-------------------------------	------

2.3.1.2) Co-précipitation	p.64
---------------------------	------

2.3.2) Voie sèche	p.74
-------------------	------

2.3.2.1) Co-broyage	p.74
---------------------	------

2.3.2.2) Dépôt d'une couche atomique épitaxiale (Atomic Layer Epitaxy ALE)	p.80
--	------

2.3.2.3) Dépôt chimique en phase vapeur en lit fluidisé à partir de complexes organométalliques (FB-OMCVD)	p.83
--	------

2.3.2.3.1) Sélection de précurseurs OMCVD	p.84
---	------

2.3.2.3.2) Etude expérimentale de la décomposition des précurseurs OMCVD sélectionnés	p.87
---	------

2.3.2.3.3) Préparation et test des catalyseurs OMCVD	p.93
--	------

2.4) Choix d'un catalyseur « optimal »	p.110
---	-------

2.5) Références bibliographiques	p.112
---	-------

Chapitre 3 : Etude cinétique expérimentale

p.116

3.1) Synthèse bibliographique sur les études cinétiques concernant la production de nanotubes de carbone par CCVD

p.116

3.1.1) Etudes cinétiques de synthèses CCVD sur substrats plans et CCVD en phase homogène

p.117

3.1.2) Etudes cinétiques de synthèses CCVD sur poudres en lit fixe

p.119

3.1.3) Etudes cinétiques de synthèses CCVD sur poudre en micro-balances

p.121

3.1.4) Etudes cinétiques de synthèses CCVD sur poudre en lit fluidisé

p.124

3.2) La fluidisation

p.125

3.2.1) Vitesse du mélange gazeux

p.126

3.2.2) Nature de la poudre

p.128

3.3) Etude cinétique expérimentale

p.129

3.3.1) Mises au point préliminaires et description de la stratégie employée

p.130

3.3.2) Influence du temps de dépôt

p.138

3.3.3) Influence de la température

p.148

3.3.4) Influence de la pression partielle d'éthylène

p.158

3.3.5) Influence de la pression partielle d'hydrogène

p.164

3.3.6) Influence de la dilution

p.169

3.3.7) Influence de la teneur en phase active

p.173

3.4) Synthèse des résultats expérimentaux

p.179

3.5) Références bibliographiques

p.182

Chapitre 4 : Modélisation cinétique

p.184

4.1) Présentation du modèle de bullage

p.184

4.1.1) Le modèle de Kato et Wen original

p.184

4.1.2) Le modèle de Kato et Wen modifié (1994)

p.188

4.1.3) Procédure spécifique appliquée aux modèles

p.190

4.2) Simulations avec le modèle de Kato et Wen original	p.191
4.2.1) Mise en place du modèle original pour la synthèse des MWCNT	p.191
4.2.2) Confrontation des prédictions théoriques du modèle avec les résultats expérimentaux	p.193
4.3) Simulations avec le modèle de Kato et Wen modifié	p.198
4.3.1) Comparaison des prédictions théoriques du modèle modifié avec les résultats expérimentaux	p.200
4.3.2) Comparaison des prédictions théoriques et des résultats expérimentaux dans le cas d'expériences non utilisées pour la mise en place du modèle	p.204
4.3.3) Simulation de changements d'échelle du procédé	p.205
4.4) Conclusion sur la modélisation globale du réacteur de production en lit fluidisé de nanotubes de carbone	p.206
4.5) Références bibliographiques	p.208

Chapitre 5 : Etude du mode de fonctionnement du catalyseur p.209

5.1) Les modes de croissance supposés des nanotubes de carbone	p.209
5.2) Evolution du catalyseur et de sa phase active au cours de la croissance des nanotubes multiparois	p.214
5.2.1) Observations macroscopiques de la croissance particulière des MWCNT	p.215
5.2.2) Caractérisation complète du catalyseur en sortie de préparation	p.217
5.2.3) Caractérisation du catalyseur à la suite du pallier de réduction	p.220
5.2.4) Caractérisation du catalyseur après l'étape de chauffe de 400°C à 500°C sous atmosphère inerte	p.225
5.2.5) Caractérisation du catalyseur après 1s de dépôt	p.229

5.2.6) Caractérisation du composite MWCNT-catalyseur après 60s de dépôt	p.233
5.2.7) Caractérisation du composite MWCNT-catalyseur après un dépôt de 30min	p.237
5.2.8) Caractérisation du composite MWCNT-catalyseur après un dépôt de 60min	p.240
5.2.9) Caractérisation du composite MWCNT-catalyseur après un dépôt de 90min	p.242
5.2.10) Caractérisation du composite MWCNT-catalyseur après un dépôt de 120min	p.244

5.3) Proposition et discussion d'un mode de croissance	p.246
---	-------

5.4) Références bibliographiques	p.253
---	-------

Chapitre 6 : Partie expérimentale	p.255
--	-------

6.1) Réactifs	p.255
----------------------	-------

6.1.1) Gaz	p.255
-------------------	-------

6.1.2) Supports de catalyseur	p.255
--------------------------------------	-------

6.1.3) Sels précurseurs métalliques	p.256
--	-------

6.1.4) Complexes précurseurs organométalliques	p.256
---	-------

6.1.5) Divers	p.256
----------------------	-------

6.2) Préparation des systèmes catalytiques	p.257
---	-------

6.2.1) Dépôt chimique en phase vapeur à partir de précurseurs organométalliques en lit fluidisé à pression réduite (LP-FB-OMCVD)	p.257
---	-------

6.2.2) Dépôt d'une couche atomique épitaxiale (Atomic Layer Epitaxy ou ALE)	p.259
--	-------

6.2.3) Co-broyage/décomposition	p.260
--	-------

6.2.4) Imprégnation liquide	p.260
------------------------------------	-------

6.2.5) Co-précipitation	p.260
--------------------------------	-------

6.3) Synthèse des nanotubes de carbone	p.261
---	-------

6.4) Purification des nanotubes de carbone	p.263
6.5) Techniques de caractérisation	p.263
6.5.1) Ionisation Chimique par Plasma couplée à la Spectrométrie de Masse (ICP-MS)	p.263
6.5.2) Microscopie Electronique à Balayage à effet de Champ (MEB-FEG)	p.264
6.5.3) Microscopie électronique à balayage (MEB)	p.264
6.5.4) Microscopie électronique à transmission haute résolution	p.264
6.5.5) Spectroscopie Mössbauer	p.264
6.5.6) Analyses ESCA	p.265
6.5.7) Analyses Thermo-Gravimétriques (ATG)	p.265
6.5.8) Spectrométrie de masse	p.266
6.5.9) Chromatographie en phase gaz	p.266
6.5.10) Diffraction des rayons X	p.266
6.5.11) Mesures de surfaces spécifiques	p.266
6.5.12) Spectroscopie Raman	p.267
6.5.13) Réduction thermo-programmée (TPR)	p.267
6.5.14) Granulométrie Laser	p.267
6.5.14) Mesures de densités	p.268

Conclusion générale et perspectives	p.269
--	-------

Introduction Générale

Introduction générale.

Depuis leur mise en lumière en 1991, les nanotubes de carbone ont suscité un très grand intérêt dans la communauté scientifique et une recherche interdisciplinaire très intense est menée au niveau mondial. Les axes de cette recherche concernent aussi bien les techniques de production, les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone que les applications potentielles à court et moyen terme de ces matériaux.

Un point clef pour pouvoir envisager une exploitation industrielle des nanotubes de carbone multi-parois est la mise au point d'une technique de production qui permette d'obtenir de grandes quantités de matériau aux caractéristiques contrôlées, à un prix compétitif tout en maintenant une pureté élevée. Plusieurs méthodes, tant physiques que chimiques, existent à ce jour et parmi celles-ci, le dépôt catalytique chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition, CVD) semble être la mieux adaptée pour satisfaire les critères énoncés précédemment. Pour y parvenir, les deux exigences principales sont, d'une part, la définition d'un système catalytique qui soit très actif et très sélectif vis-à-vis de la production de nanotubes de carbone, et d'autre part, la maîtrise et le contrôle du procédé d'élaboration qui doivent être les meilleurs possibles afin de permettre des changements d'échelles rapides.

Le but de ce travail est la mise au point d'un système catalytique spécifique visant à une production massive de nanotubes de carbone multi-parois par dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD) en lit fluidisé. En s'appuyant sur le savoir-faire et les résultats obtenus depuis une quinzaine d'années au Laboratoire de Catalyse, Chimie Fine et Polymères et dans l'équipe CVD du Laboratoire de Génie Chimique sur la CVD en lit fluidisé (« Fluidized Bed CVD » ou FB-CVD) nous avons contribué au développement et à l'étude d'un procédé basé sur cette technique. C'est ainsi que nous avons préparé des systèmes catalytiques supportés à base de fer, de nickel et de cobalt et que nous les avons mis en œuvre pour la synthèse de nanotubes de carbone multi-parois.

Dans un premiers temps nous avons exploré et comparé plusieurs méthodes de préparation et plusieurs systèmes catalytiques pour produire des nanotubes de carbone multi-parois de façon massive et sélective. Puis, nous nous sommes attachés à l'étude cinétique d'un catalyseur qui nous est apparu comme étant le plus intéressant et le plus adapté à une production en lit fluidisé, dans le but d'accroître notre connaissance de l'influence des paramètres expérimentaux. Les résultats obtenus ont permis de procéder au

développement d'un modèle cinétique global de la synthèse de nanotubes de carbone en couche fluidisée à l'échelle de notre réacteur.

Le manuscrit issu de ce travail est composé de six chapitres.

Dans le premier, nous présenterons une brève introduction générale aux nanotubes de carbone. Après un positionnement historique, les propriétés spécifiques et applications potentielles de ces matériaux seront abordées. Nous détaillerons par la suite les principaux procédés par lesquels les nanotubes de carbone peuvent être élaborés. Enfin, nous tenterons de recenser les productions de nanotubes de carbone existant dans le monde à une échelle supérieure à celle du laboratoire.

Le deuxième chapitre traitera de l'exploration catalytique que nous avons effectuée. Des catalyseurs ont été préparés par imprégnation liquide, co-précipitation, co-broyage, dépôt d'une couche épytaxiale (ALE) en lit fluidisé et CVD en lit fluidisé. Différents précurseurs et supports ont été examinés. Les catalyseurs ont été testés pour la production de nanotubes de carbone dans un test de référence et les plus intéressants ont été caractérisés. Cette étude nous a permis de sélectionner un catalyseur oxyde de fer supporté sur alumine, préparé par OMCVD en lit fluidisé, à partir de ferrocène et en présence d'air. Ce catalyseur permet l'obtention d'une production originale, sélective, massive et reproductible d'un film de nanotubes de carbone multi-parois alignés enrobant les grains de catalyseurs. Cet objet est actuellement à l'origine d'une demande de brevet.

Dans le troisième chapitre, nous détaillerons l'étude cinétique expérimentale sur la réaction de synthèse de nanotubes de carbone par CVD catalytique en réacteur à lit fluidisé en utilisant le catalyseur sélectionné dans la partie précédente. Ce procédé est caractérisé par des expansions de lit très importantes liées à la croissance des nanotubes de carbone sur les grains de catalyseur et nous montrerons que le paramètre clé de cette synthèse est la température.

Le quatrième chapitre nous permettra de développer un modèle cinétique prédictif de la réaction dans un réacteur à lit fluidisé tenant compte au mieux des observations expérimentales entrevues dans le chapitre 3 et des caractéristiques propres à la mise en œuvre d'une couche fluidisée. Ce modèle global, spécifique à ce catalyseur, sera comparé aux résultats expérimentaux pour validation. Il permettra de simuler plusieurs changement d'échelle du procédé, démontrant ainsi l'intérêt de tels outils de simulation.

Le cinquième chapitre sera consacré à l'étude et à la compréhension du fonctionnement du système catalytique sélectionné. En effet, ce catalyseur constitué d'un film d'oxyde de fer enrobant le support d'alumine subit des phénomènes de restructuration avant de pouvoir être actif et sélectif pour la production de nanotubes de carbone. Il nous est apparu intéressant de comprendre pourquoi ce catalyseur permettait d'obtenir des nanotubes alignés et orientés de façon perpendiculaire au support, et comment cette croissance originale se déroule.

Enfin, dans la sixième et dernière partie, nous présenterons en détail les réactifs et les appareillages que nous avons utilisés ainsi que et les modes opératoires qui ont été suivis pour préparer et caractériser les systèmes catalytiques et les échantillons de nanotubes de carbone qui sont présentés dans ce manuscrit.

I) Introduction bibliographique

Chapitre 1 : Introduction bibliographique

Dans cette introduction bibliographique, après un positionnement historique des nanotubes de carbone et la présentation de leurs différentes structures, propriétés et applications potentielles, nous allons détailler et discuter les principaux procédés de synthèse actuels. Parmi ceux-ci, nous insisterons sur les procédés CVD qui, semble-t-il, sont les plus flexibles et les plus aptes au changement d'échelle. La dernière partie de ce chapitre discute de quelques données économiques et présente quelques procédés développés à une échelle large que celle du laboratoire.

1.1) Généralités

1.1.1) Les formes du carbone

Jusqu'en 1985, les formes allotropiques connues du carbone cristallin étaient au nombre de deux : celle tridimensionnelle du diamant où le carbone est hybridé sp^3 et celle planaire du graphite, d'hybridation sp^2 (figure 1.1).

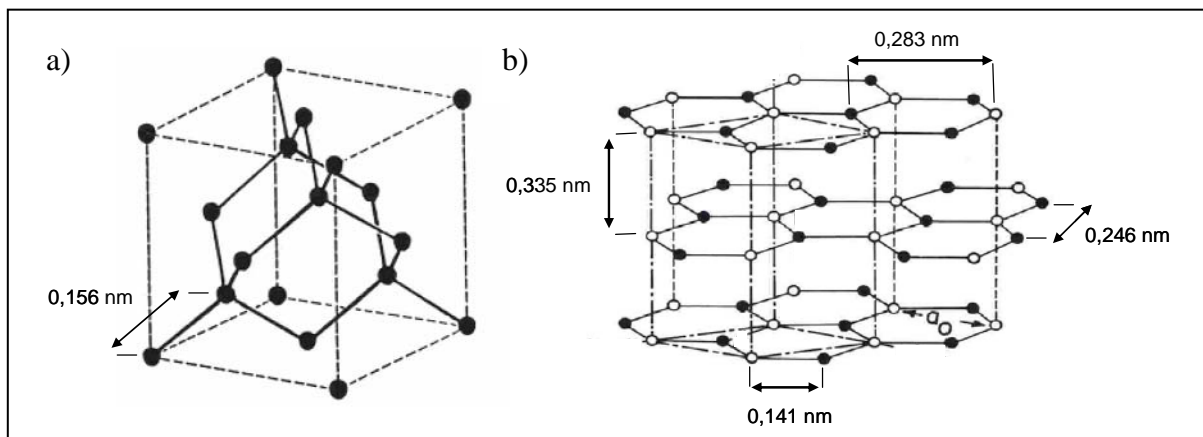


Figure 1.1 : Représentations schématiques des structures cristallines du carbone connues avant 1985 : a) le diamant et b) le graphite

A ces deux formes naturelles, sont venues s'ajouter deux formes synthétiques : les fullerènes, découverts en 1985 [1] par Kroto, Curl et Smalley, récompensés par le prix Nobel en 1996, et les nanotubes de carbone. Il est communément accepté qu'ils aient été découverts en 1991 par S. Iijima lors de ses travaux sur les fullerènes [2], mais les premières identifications de nanofilaments de carbone ayant une structure tubulaire creuse typique de nanotubes remontent à 1958 lors des travaux de Hillert [3]. En outre, nous

pouvons supposer légitimement que des nanotubes aient été synthétisés lors d'expériences datant de plus d'un siècle sur les premières croissances catalytiques en phase vapeur de fibres de carbone [4].

Les fullerènes (figure 1.2) sont des structures tridimensionnelles constituées d'hexagones et de pentagones dont les sommets sont des atomes de carbone. Dans ces structures, la valence du carbone est en fait celle du graphite et l'hybridation est de type sp^2 . Ces macromolécules de carbone ont été nommées fullerènes en l'honneur de l'architecte Richard Buckminster Fuller qui avait créé des dômes géodésiques de forme identique. Il existe plusieurs types de fullerènes suivant le nombre d'atomes de carbone. Le plus petit (et le plus caractéristique) est le C_{60} composé de 60 atomes de carbone (figure 1.2).

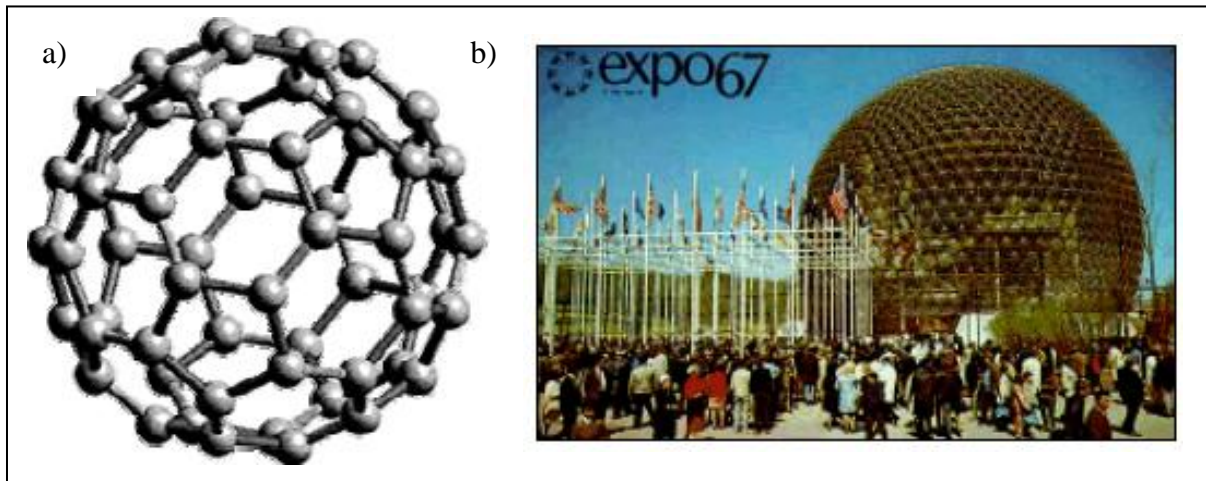


Figure 1.2 : a) Représentation schématique de la structure d'un fullerène C_{60} et b) Photographie d'un dôme géodésique de l'architecte Richard Buckminster Fuller

Les nanotubes (figure 1.3) de carbone sont des structures cylindriques constituées de plans de graphène où les atomes de carbone présentent une hybridation sp^2 . Plusieurs types de nanotubes existent de par leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène constitutifs. On les divise classiquement en trois grandes familles : les nanotubes mono-paroi (Single Wall Carbon NanoTubes ou SWCNT), les nanotubes multi-parois (Multi Wall Carbon NanoTubes ou MWCNT) et les nanofibres (Graphite NanoFibers ou GNF).

Remarquons que les GNF ne sont pas intrinsèquement des nanotubes car elles ne présentent pas de cavité centrale mais elles ont été beaucoup étudiées en parallèle aux nanotubes car elles sont synthétisées par des voies similaires. Selon la disposition des plans de graphène par rapport à leur axe de croissance, trois types de GNF sont distingués : le type « ruban » (« ribbon like » ou GNF-R) où les plans de graphène sont parallèles à l'axe de

croissance, le type « plateau » (« platelet like » ou GNF-P) où les plans de graphène sont perpendiculaires à l'axe de croissance et le type « arêtes de poisson » (« herringbones » ou GNF-H) quelquefois dénommé « chapeau chinois » (« chinese hat ») où les plans de graphène forment un angle compris entre 0 et 90° avec l'axe de croissance.

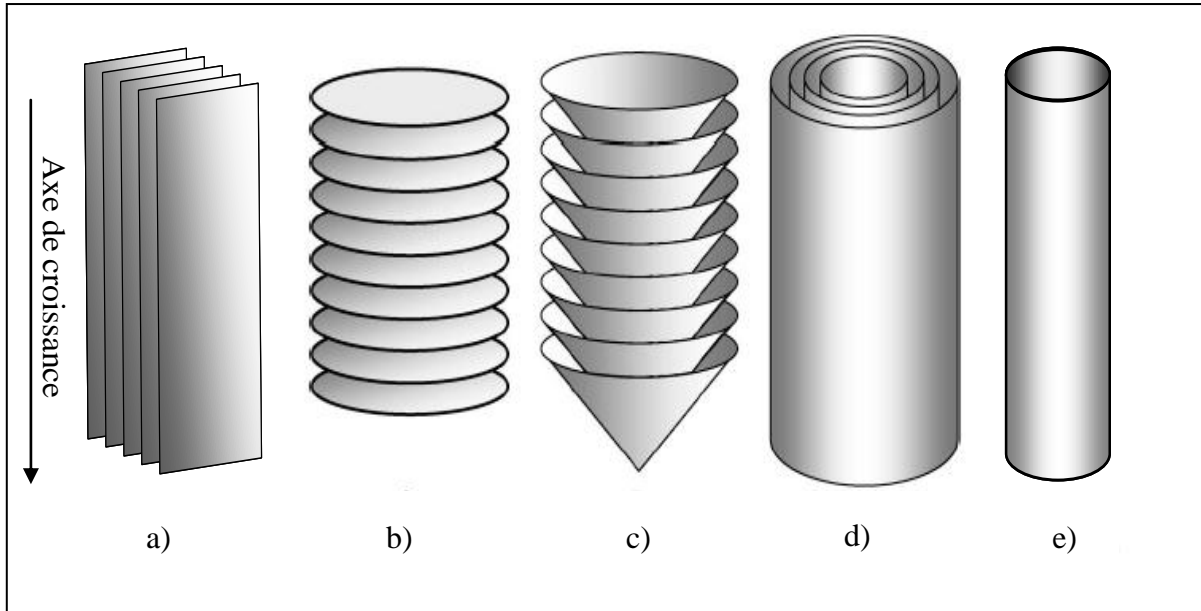


Figure 1.3 : Représentation schématique des principales formes de nanofibres et nanotubes de carbone : a) GNF-R, b) GNF-P, c) GNF-H, d) MWNT et e) SWNT

1.1.2) Structure des nanotubes de carbone

1.1.2.1) Nanotubes mono-paroi

Comme l'indique leur nom, les nanotubes mono-paroi sont constitués d'un unique feuillet de graphène enroulé sur lui-même pour former un cylindre creux, fermé ou non à ses extrémités. En comparaison au graphite, la longueur de liaison entre deux atomes de carbone diminue pour passer de 0,141nm à 0,125nm [5] ; ceci est dû à l'enroulement du feuillet de graphène et aux conséquences de cet enroulement sur les propriétés électroniques et sur le nuage d'électrons π . On caractérise souvent les nanotubes mono-paroi par l'hélicité qui nous informe sur la façon dont est enroulé le feuillet de graphène. Chaque enroulement peut être parfaitement défini par un vecteur \vec{R} (combinaison linéaire des vecteurs de base du plan de graphène \vec{a}_1 et \vec{a}_2 du type $\vec{R} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, avec n et m entiers) reliant les deux hexagones A et B du plan de graphène initial que l'on superpose pour obtenir le cylindre (construction schématisée sur la figure 1.4). L'angle θ que forme ce vecteur d'hélicité avec la ligne « armchair » est aussi un paramètre caractéristique de

l'enroulement. Les nanotubes (n,m) tels que $n=m$ et pour lesquels $\theta=0^\circ$ sont qualifiés de type « chaise », les nanotubes (n,0) pour lesquels $\theta=30^\circ$ sont qualifiés de type « zig-zag » tandis que tous les autres sont dits de type « chiral ».

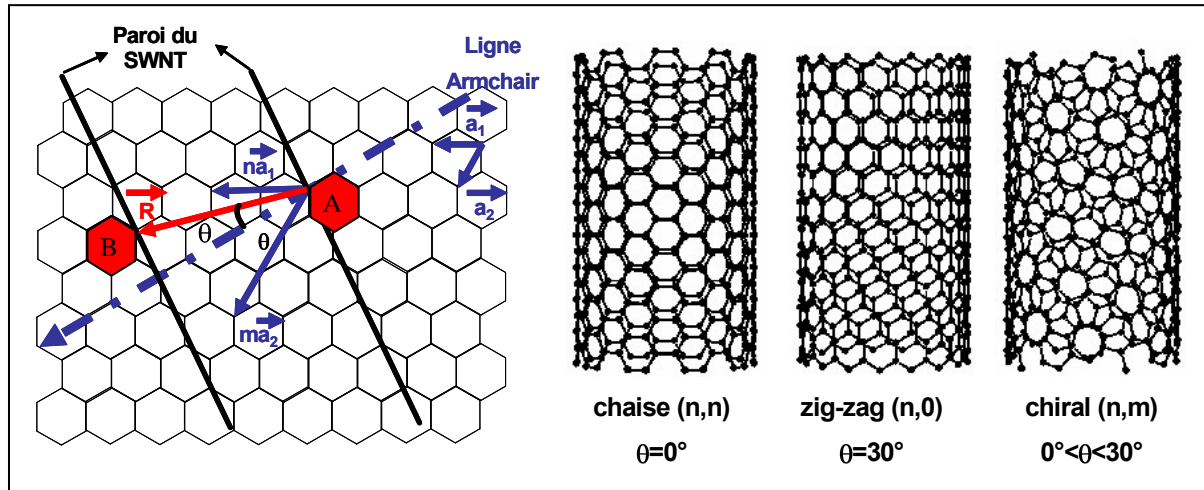


Figure 1.4 : Construction théorique d'un nanotube mono-paroi et types d'hélicité

Les nanotubes mono-paroi présentent des diamètres allant de 0,4nm à 5nm et des longueurs très variables allant jusqu'à plusieurs centimètres [6].

1.1.2.2) Nanotubes multi-parois

Les nanotubes multi-parois sont constitués d'au moins deux cylindres concentriques, parallèles à l'axe de croissance. La distance entre deux tubes consécutifs est de 0,34nm, distance légèrement supérieure à la distance inter-planaire du graphène. Cet écart est dû à la courbure des plans de graphène et aux modifications des nuages électroniques. Dans la famille des nanotubes multi-parois, outre les MWCNT « classiques », on distingue plusieurs sous-catégories : les nanotubes « double-walled » ou « double-parois » aux propriétés particulières à l'interface entre mono et multi-parois ; les nanotubes « bamboo-like » ou de type « bambou » qui présentent une compartimentation due à la fermeture d'un ou plusieurs plans de graphène dans le tube et ceci de façon répétée voire régulière, et les nanotubes « coiled » ou « entortillés » qui sont des nanotubes multi-parois classiques présentant des heptagones et des pentagones à intervalles réguliers qui participent à la courbure de la structure de façon à donner une hélice régulière. Dans tous les types de MWNT, des interactions inter-tubes de type « lip-lip » contribuent à stabiliser la structure globale.

De façon générale, les diamètres internes des nanotubes multi-parois sont de l'ordre de 5 à 20nm et les diamètres externes de l'ordre de 10 à 50nm (dans le cas particulier des

double-parois, les diamètres externes sont plutôt de l'ordre de 1 à 3nm [7]). Le nombre de parois varie de deux à plusieurs dizaines, la longueur variant de 100nm à plusieurs dizaines (voire centaines) de μm .

1.1.3) Propriétés remarquables des nanotubes de carbone

Bien qu'étant proches du graphite de par leur structure, les nanotubes présentent des propriétés intrinsèques bien différentes et parfois beaucoup plus intéressantes que celles de ce matériau. Les principales propriétés mises en avant sont leur résistance mécanique et leur conductivité électronique, mais d'autres propriétés sont étudiées et ouvrent des champs d'applications potentiels pour ces matériaux telles que leur réactivité chimique, leurs propriétés d'adsorption ou encore leur conductivité thermique.

1.1.3.1) Propriétés mécaniques

La structure composée entièrement de liaisons covalentes C-C hybridées sp^2 (l'une des plus fortes et des plus stables de la nature) est à la base des extraordinaires propriétés mécaniques des nanotubes. Ces structures synthétiques, parmi les plus robustes, présentent des modules de Young de l'ordre de 1TPa (SWNT [8]) à 1,2 TPa (MWNT [9]) bien supérieurs à ceux fibres de carbone (230GPa). Leur résistance à la traction est de l'ordre de 150 GPa. De plus, compte tenu de leur capacité à se déformer de façon élastique sur une très grande gamme de pressions et de sollicitations [9], ces matériaux sont d'excellents candidats pour l'élaboration de matériaux composites. Le tableau 1.1 ci-dessous illustre parfaitement les étonnantes propriétés mécaniques des nanotubes en comparaison d'autres matériaux conventionnels.

Matériau	Module d'Young (GPa)	Résistance à la traction (GPa)
SWNT	1050	150
MWNT	1260	150
Fibres de carbone	230	3,5
Acier	208	0,4
Résines époxy	3,5	0,005
Bois	16	0,008

Tableau 1.1 : Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone et d'autres matériaux

Les valeurs des résistances réelles sont plus basses que celles déterminées théoriquement (qui vont jusqu'à 5TPa [10]), à cause de la présence de défauts structuraux. Ceci est d'ailleurs valable pour toutes les propriétés mais n'enlève rien à l'attractivité de ces matériaux.

1.1.3.2) Propriétés électriques

En ce qui concerne les nanotubes mono-paroi, il a été montré que les propriétés électroniques dépendent fortement de l'hélicité du nanotube [11]. Les SWCNT (n,m) tels que $n-m=3q$ (avec m,n et q entiers) ont un comportement métallique (environ 1/3 des hélicités) tandis que tous les autres (2/3 des hélicités possibles) ont un comportement semi-conducteur de type p (dopé en trous). La bande interdite de ces semi-conducteurs est plus ou moins grand et dépend du diamètre (et donc de la courbure), de l'hélicité mais aussi de la présence de défauts et d'impuretés [11]. En ce qui concerne la conductivité, on peut considérer ces matériaux unidimensionnels comme des fils quantiques où les électrons sont confinés dans le canal central, se comportant ainsi comme des conducteurs balistiques pouvant ainsi conduire des électrons sans échauffement. Une conductivité de $3 \times 10^4 \text{ S/cm}$ a été déterminée pour un faisceau de SWNT [12].

En ce qui concerne les nanotubes multi-parois, compte tenu des variations d'hélicité pour chaque paroi, l'étude des propriétés électroniques est complexe. Cependant il a été montré [13] qu'à haute température ces matériaux ont une conductivité qui peut être décrite par les modèles semi-classiques utilisés pour le graphite et les fibres de carbone, tandis qu'à basse température, ils se comportent comme des conducteurs quantiques 2D.

1.1.3.3) Autres propriétés

De par leur courbure et les modifications du nuage d'électrons π qui en découlent (figure 1.5), (atomes de carbone de configuration sp^2 non planaire), des études théoriques [14-16] et expérimentales [17] ont montré que les nanotubes présentent des propriétés d'adsorption très intéressantes : en effet, par comparaison au graphite, les énergies d'adsorption seraient plus faibles et les liaisons nanotube-adsorbat seraient de 25 à 75% plus fortes.

En ce qui concerne la fonctionnalisation chimique de ces matériaux, l'absence de liaisons ouvertes rend les nanotubes relativement inertes chimiquement. Néanmoins, défauts structuraux et extrémités sont autant de sites de réactivité potentiels permettant d'envisager

toute une chimie de surface pour façonner et fonctionnaliser leurs propriétés pratiquement à façon [18], sans modifier la structure du matériau (exemples illustrés sur la figure 1.6).

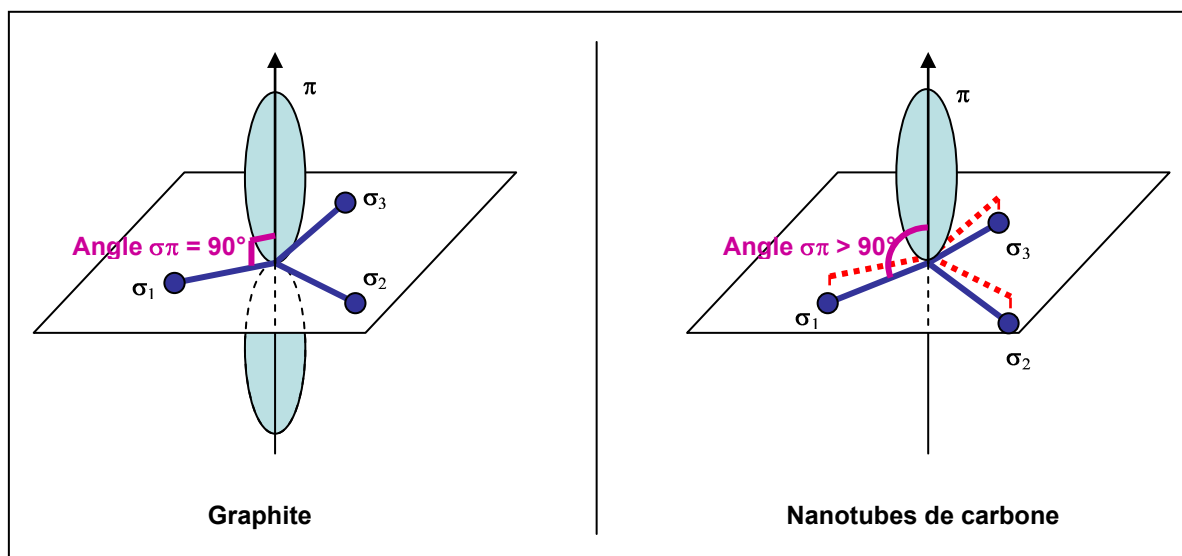


Figure 1.5 : Effet de la courbure sur le nuage d'électrons π des atomes de carbone

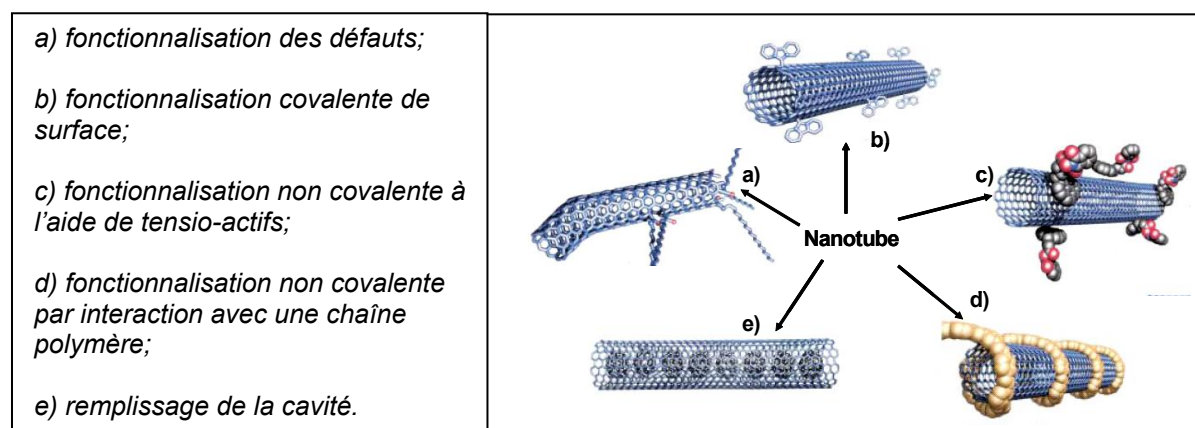


Figure 1.6 : Schéma de différentes fonctionnalisations de nanotubes (d'après [18]) :

Enfin, nous mentionnerons les propriétés thermiques des nanotubes : outre une très bonne stabilité thermique [19-21], ils présentent une conductivité thermique très importante, comparable à celle du graphite, avec des valeurs de l'ordre de 3000W/mK [22] à température ambiante. Des études théoriques évoquent une valeur de 6600W/mK pour un SWCNT parfait et isolé [23] (valeur comparable à celle du diamant).

1.1.3.4) Toxicité des nanotubes de carbone

De nombreuses études sur la toxicité éventuelle de ces nanomatériaux sont menées depuis quelques années [24-27]. Ceci est nécessaire afin d'envisager une éventuelle commercialisation de ce matériau. Il semblerait que la toxicité éventuelle des nanotubes provienne non pas de leur nature chimique mais de leurs dimensions nanométriques qui les rendraient dangereux vis-à-vis de l'épiderme et des voies respiratoires. Cependant, une étude [27] a montré que la teneur en nanotubes respirables présents dans l'air sous forme d'aérosols (étude réalisée sur des lieux de production et de manipulation) est très faible (inférieure à $0,1\text{mg/m}^3$) : ceci est dû à leurs propriétés électrostatiques qui leur confère une tendance naturelle à s'agglomérer en particules micrométriques non dangereuses. Toutefois, des résultats définitifs ne sont pas encore disponibles et seul le principe de précaution fait loi à l'heure actuelle.

1.1.4) Principales applications potentielles des nanotubes de carbone

Compte tenu de leurs propriétés remarquables, de nombreux efforts de recherche sont menés visant au développement et à l'optimisation de nombreuses applications potentielles. Nous allons brièvement présenter quelques unes d'entre elles.

De par leurs propriétés mécaniques excellentes, leurs propriétés thermiques et leur faible densité, il a été évident de penser aux nanotubes de carbone (aussi bien mono [28] que multi-parois [29]) comme fibres de renfort dans des matériaux composites de hautes performances. Un des nœuds technologiques freinant le développement de tels matériaux reste la dispersion des nanotubes dans la matrice : en effet, des matériaux inhomogènes et aux performances faibles sont obtenus quand les nanotubes sont mal dispersés [30]. Néanmoins dans certains cas [31-33], de très bonnes améliorations des propriétés mécaniques (élasticité, résistance à la traction, à la fracture et à l'indentation) sont déjà observées, même pour de faibles chargements (de l'ordre de 0,5 à 3%).

Compte tenu de leur morphologie et de leurs propriétés de conduction électrique, les nanotubes sont aussi utilisés pour la confection de polymères et de matériaux conducteurs, et ce, dès les très faibles chargements (0,5 à 5% en masse [34]). Ces nouveaux matériaux auront un avenir dans la peinture ou l'emballage pour éliminer les charges électrostatiques. On peut également penser à des résines conductrices pour l'électronique ou le blindage électro-magnétique [35]. Des conductivités de $0,01$ à 100 S/cm^{-1} sont annoncées dans la littérature.

Du fait de leurs propriétés électroniques d'émission de champ (émission d'électrons de la surface d'une phase condensée dans une autre phase - en général le vide - sous l'action d'un champ électrostatique (phénomène illustré sur la figure 1.7), les nanotubes sont envisagés comme sources d'électrons dans divers instruments tels que des lampes de puissance ou des écrans plats [36]. En effet, ces derniers permettront d'obtenir une consommation électrique plus faible pour des performances bien meilleures que les écrans LCD actuels et une plage d'utilisation en température plus élevée [37]. Des industriels comme Samsung et Motorola ont déjà présenté des prototypes d'écrans à base de nanotubes de carbone.

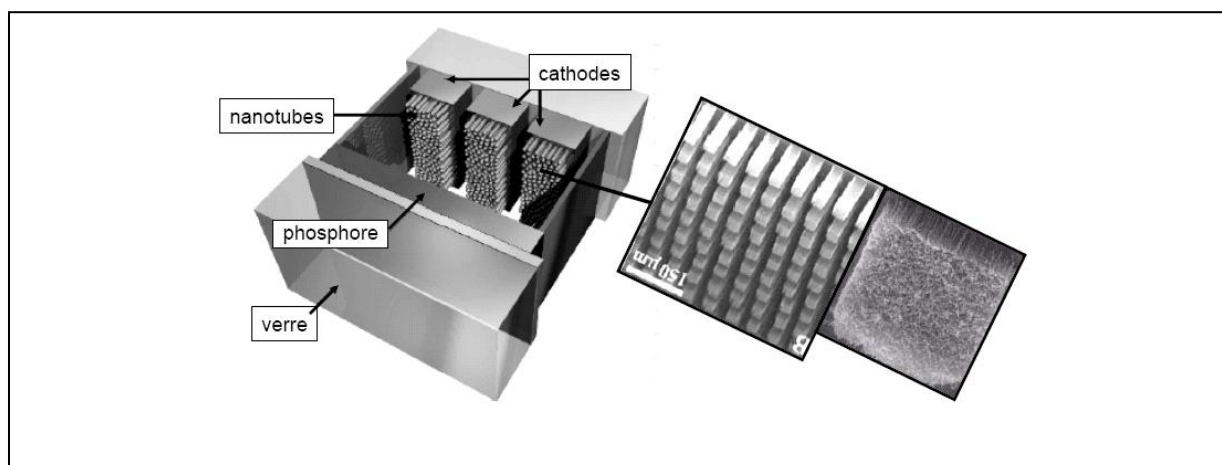


Figure 1.7 : Schéma simplifié de l'émission de champ à partir de nanotubes de carbone alignés [37]

Un avenir intéressant est également promis aux SWCNT en électronique moléculaire pour la conception de fils, de mémoires et de transistors nanométriques [38]. Cependant, des verrous technologiques importants freinent ces applications prometteuses, tels que le contrôle de l'hélicité, de l'ultra-pureté nécessaire et de la maîtrise de la croissance localisée ou du positionnement des nanotubes mais de gros investissements sont engagés (notamment par des industriels comme IBM [39]) pour relever le défi de la miniaturisation permanente de l'informatique.

Les propriétés électroniques des nanotubes sont très sensibles à leur environnement, notamment aux molécules adsorbées qui engendrent des variations importantes de la valeur du gap de conduction dans ce matériau semi-conducteur, et donc de la conductivité électrique. Cette haute sensibilité peut être avantageusement utilisée pour l'élaboration de capteurs chimiques ou biologiques. Beaucoup de travaux sont menés pour le développement de capteurs de gaz à base de ces nanotubes [40-42]. Les premiers résultats

sont prometteurs et montrent que les nanotubes présentent une sensibilité accrue et des temps de réponse très courts. De plus, grâce à la fonctionnalisation, on peut envisager une modularité et une spécification de la sensibilité à certains gaz.

De par leurs propriétés d'adsorption particulières, dès l'apparition de ce matériau, beaucoup de travaux ont été entrepris sur le stockage de gaz et particulièrement celui de l'hydrogène [43]. Ainsi, on a longtemps compté sur ce matériau pour permettre un stockage important de l'hydrogène (au moins 5 à 6% en masse), et ce, de façon réversible et à des température et pression moyennes voire basses. L'application visée est le véhicule à hydrogène muni de piles à combustible pour remplacer les moteurs à explosion. Mais malgré des efforts intenses et des investissements lourds, aujourd'hui, cette voie ne semble pas exploitable compte tenu des résultats controversés et non reproductibles rencontrés [44] qui demeurent médiocres.

Néanmoins, les propriétés d'adsorption des nanotubes, conjuguées à leurs propriétés de relative inertie chimique et de conduction thermique leur confèrent un avenir intéressant en tant que supports de catalyseurs. Des performances déjà remarquables ont été obtenues grâce aux interactions électroniques, à la bonne affinité entre particules métalliques et nanotubes, à la suppression des limitations de transferts de matière par l'absence de microporosité et au maintien d'une surface de contact élevée (grande surface spécifique). De nombreux résultats sont déjà publiés et font état d'améliorations d'activités catalytiques et de sélectivité [45]. Quelques équipes s'intéressent également à l'ouverture des nanotubes et au dépôt de particules catalytiques à l'intérieur de leur cavité [46], afin de produire et de profiter d'un effet de confinement. Nous pouvons étendre le champ d'application des nanotubes en catalyse à celui du stockage de l'énergie avec la réalisation d'électrodes pour piles à combustible et supercapacités, où là encore les nanotubes présentent des propriétés intéressantes. Ils permettent en effet de réduire la quantité de métal noble - le plus souvent de platine - à incorporer (jusqu'à 50% en moins), et de travailler dans une gamme de température élargie sans pour autant perdre en performances. Citons par exemple, la conception d'une électrode en SWCNT purifiés présentant une capacité de 166mA/g pour un courant de 100 μ A/cm² [47]. Il semble de plus que certaines fonctionnalisations puissent permettre d'accroître la conductivité de ces électrodes [48].

1.2) Voies de synthèse des nanotubes de carbone

Les voies de synthèse des nanotubes sont classiquement divisées en deux catégories : les voies physiques ou hautes températures que nous allons décrire brièvement et les voies chimiques ou moyennes températures que nous allons décrire plus en détail.

1.2.1) Voies « hautes températures »

Les deux principales méthodes de synthèse par voie physique ont comme point commun la vaporisation de graphite à de hautes températures (entre 1000 et 4000°C) puis la recondensation de ces atomes de carbone sous forme de nanotubes. Les différences résident principalement dans le moyen d'obtenir les fortes températures nécessaires à ces réarrangements : l'une fait intervenir un arc électrique et l'autre un laser (notons qu'il existe également une troisième méthode, plus marginale, faisant intervenir un four solaire [49]). Voici une brève description de chaque type de procédé.

L'ablation laser est une méthode qui servait à l'origine à l'obtention de clusters métalliques [50]. Elle a été ensuite modifiée par le groupe de Smalley pour pouvoir obtenir des fullerènes et des nanotubes de carbone [51]. Le réacteur type (figure 1.8a) est constitué d'un four avec une circulation de gaz - généralement de l'argon - d'une pompe à vide pour maintenir une pression réduite allant de 0,1 mPa à 0,1 Mpa et d'une cible en graphite qui peut être éventuellement dopée par des catalyseurs métalliques [52]. Une zone plus froide est prévue pour récupérer le matériau produit. La vaporisation se produit quand un laser est pointé sur la cible provoquant des températures locales de 1000 à 2000°C. Le produit, résultat de la réorganisation de la vapeur de carbone, est ensuite porté par le flux gazeux vers une zone froide où il est récupéré.

La méthode à arc électrique, déjà utilisée pour la synthèse de fullerènes [53], a permis la découverte (ou la « re-découverte ») des nanotubes de carbone par Iijima [2]. Les réacteurs de ce type sont constitués de deux électrodes de graphite positionnées dans une chambre sous pression réduite (pression de l'ordre de 0,6 MPa) alimentée en gaz inerte. La réaction a lieu lorsqu'une tension est appliquée et que les électrodes sont rapprochées : un arc électrique se produit alors et la température monte localement entre 3000 et 4000°C. Dans ces conditions, l'anode peut se vaporiser pour créer un plasma et former des produits carbonés qui se déposent à la cathode (figure 1.8b). Là encore, l'anode peut éventuellement être dopée par des catalyseurs métalliques [54].

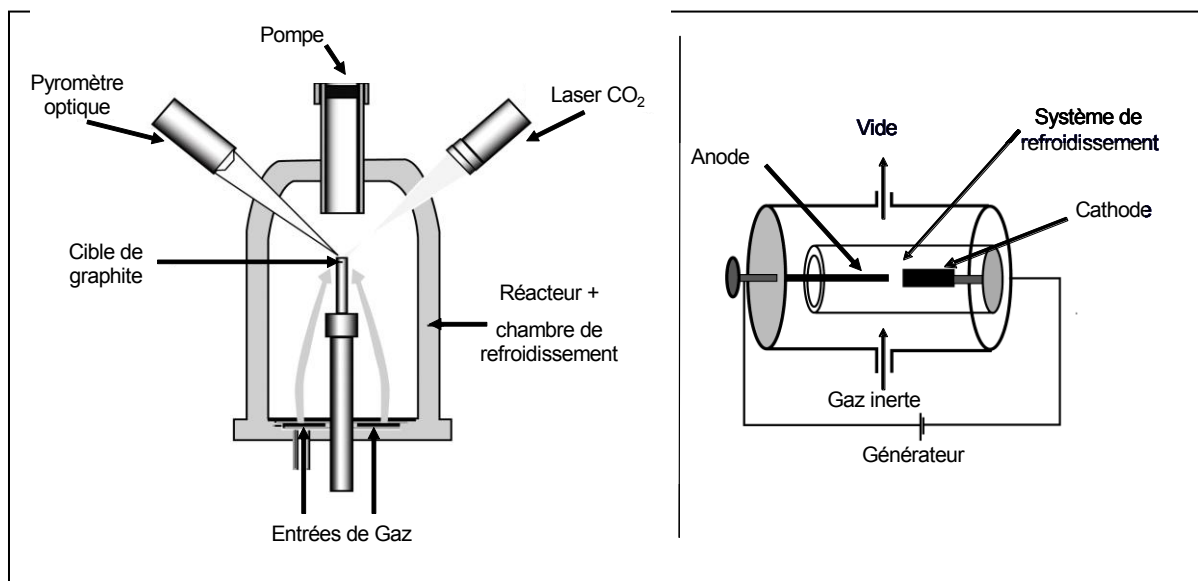


Figure 1.8 : Schémas simplifiés des deux principaux types de réacteurs de synthèse haute température de nanotubes de carbone : a) ablation laser et b) arc électrique

Ces deux méthodes permettent la production de nanotubes mono ou multiparois présentant très peu de défauts, mais la sélectivité est souvent faible (présence de particules encapsulées et de suies) et les productivités peu importantes. De plus, le passage à plus grande échelle est difficile et les coûts énergétiques souvent très importants. Néanmoins, il existe quelques entreprises qui ont envisagé des productions pilotes pré-industrielles par arc électrique comme par exemple Nanoledge à Montpellier ou Nanocarbolab en Russie.

1.2.2) Voies « moyennes températures »

Le dépôt chimique en phase vapeur catalytique (CCVD) est, à ce jour, la méthode la plus prometteuse pour pouvoir produire des nanotubes de carbone à une échelle industrielle et éventuellement de façon continue. Il s'agit en effet d'une technique moins coûteuse que les précédentes, qui opère à des températures plus faibles (600°C à 1000°C), souvent à pression atmosphérique (quelquefois sous une pression de quelques bars) et qui est plus facilement transposable du laboratoire à l'échelle industrielle. Le principe moteur de la CCVD consiste en la décomposition d'une source de carbone en phase gazeuse, en général un hydrocarbure (méthane, éthane, éthylène ou acétylène sont couramment utilisés), du monoxyde de carbone [55] ou de l'éthanol [56] sur des particules de catalyseur métallique (généralement du fer, du cobalt ou du nickel). La méthode est très flexible car, en fonction du système catalytique utilisé et des conditions opératoires, il est possible de produire soit des nanofibres soit des nanotubes de carbone mono-parois ou multi-parois. Cette décomposition

peut être réalisée dans une multitude de réacteurs que nous classons en deux catégories : ceux où le catalyseur est préparé in situ lors de la croissance des nanotubes (phase homogène : figure 1.9 a), ceux où le système catalytique est préparé dans une étape indépendante de la synthèse des nanotubes (phase hétérogène : figure 1.9 b). Remarquons que dans les deux cas, des réacteurs horizontaux ou verticaux peuvent être employés.

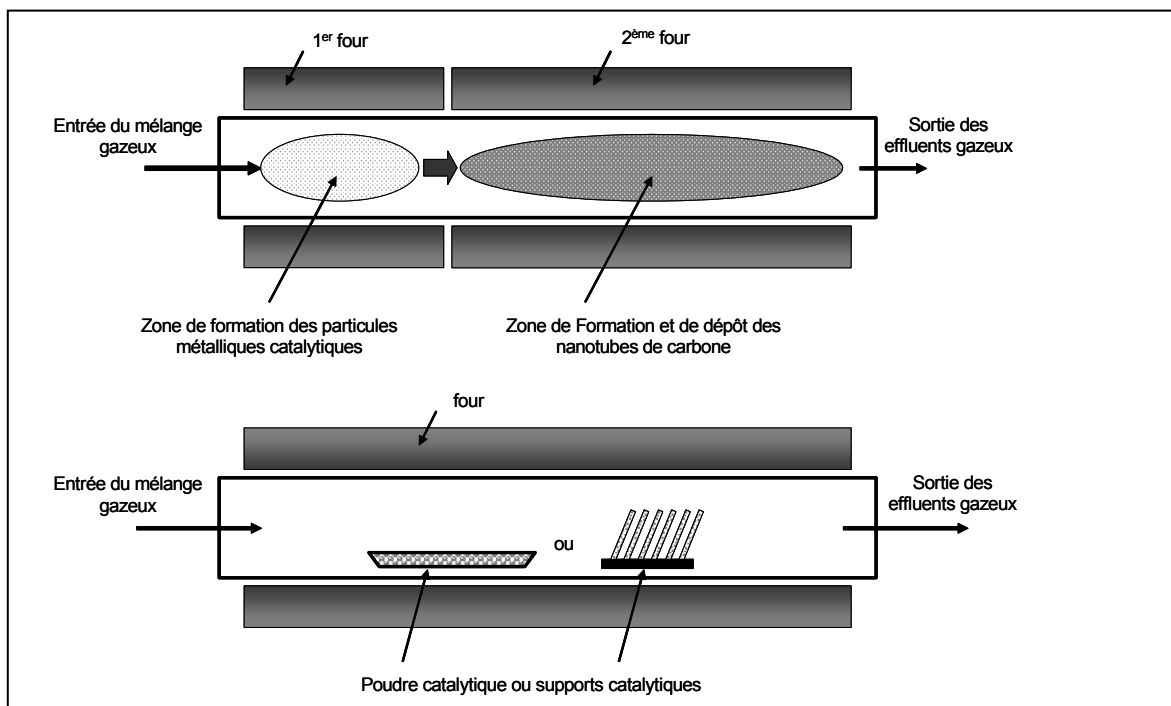


Figure 1.9 : Schémas simplifiés des deux principaux types de réacteurs de synthèse moyenne température de nanotubes de carbone : a) CVD homogène et b) CVD hétérogène

1.2.2.1) CCVD homogène

La CCVD homogène est un procédé en flux continu qui implique le passage d'un mélange d'une source de carbone gazeuse et d'un précurseur de catalyseur gazeux ou d'une pulvérisation d'une solution colloïdale de nanoparticules à travers un four chaud. La décomposition du précurseur produit des particules métalliques qui servent de germes et de sites de croissance pour les nanotubes. Trois variantes existent : les procédés où un précurseur de catalyseur organométallique est utilisé, ceux faisant intervenir la pulvérisation d'une solution colloïdale de nanoparticules où le solvant sert de source de carbone et les procédés faisant intervenir une flamme (pyrolyse). Dans ces procédés au potentiel intéressant pour une synthèse à grande échelle de nanotubes mono ou multi-parois, les principaux paramètres contrôlant la synthèse sont la température, la pression de l'enceinte, les débits et proportions de gaz, la concentration et la nature du précurseur et leurs

méthodes et conditions d'injection et de dispersion dans la zone réactionnelle [57]. Dans le cas des procédés par pyrolyse, la température de flamme et l'approvisionnement en combustible/source de carbone pour cette flamme sont deux autres paramètres importants [58]. La figure 1.10 ci-dessous présente quelques configurations usuelles de réacteurs pour les trois types de CVD homogène.

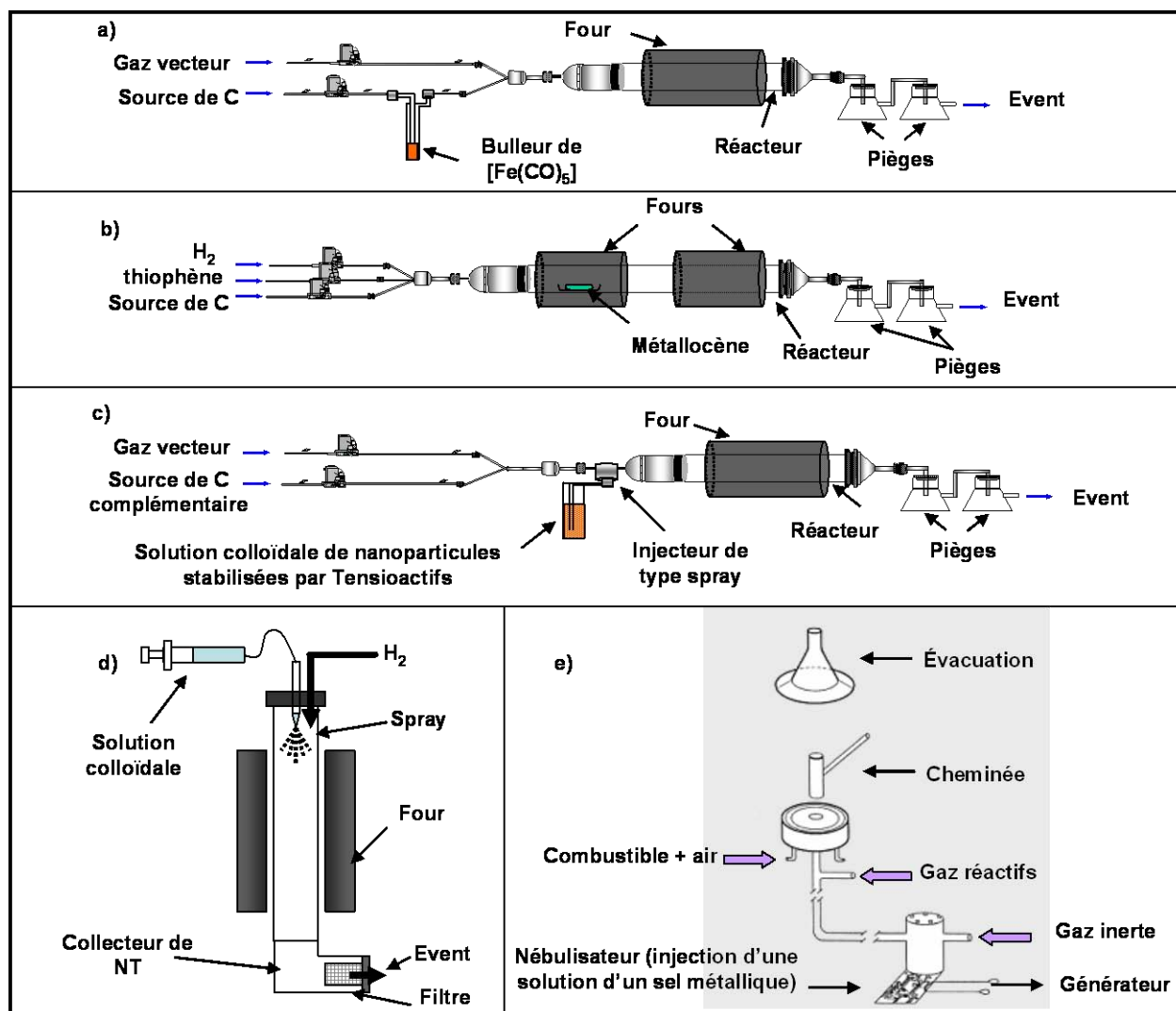


Figure 1.10 : Divers dispositifs expérimentaux utilisés pour la croissance de nanotubes de carbone par CCVD homogène : a) complexes précurseurs liquides - b) complexes précurseurs solides - c) et d) solutions colloïdales - e) pyrolyse de flamme

Dans le cas de l'injection d'un complexe organométallique, les sites catalytiques sont formés in situ en même temps que la croissance des nanotubes. Ceci peut se dérouler dans un four unique mais la plupart du temps, deux zones de chauffe distinctes sont employées : la première, à une température permettant la décomposition du précurseur organométallique mais pas celle du gaz source de carbone et l'autre, à plus haute température, permettant la

décomposition de la source de carbone et la croissance des nanotubes sur les particules précédemment formées. Un seul procédé (à four unique) de ce type a été développé à grande échelle : le procédé HiPCO. Nous y reviendrons dans la partie 1.4 de ce chapitre bibliographique consacré aux procédés de synthèse CVD « grande échelle ». Les principaux précurseurs utilisés sont des complexes carbonyles [59] et des métallocènes [60] du fer, du nickel ou du cobalt. Dans certains cas, un gaz réactif est ajouté comme par exemple du thiophène [61] : son rôle est peu clair, mais il semblerait que le soufre permette soit une liquéfaction du fer à plus basse température par formation d'un eutectique [62], soit des modifications de surface des nanoparticules pouvant aller jusqu'à la fragmentation en plus petits agrégats [63]. Des procédés existent avec injection par spray à l'entrée d'un réacteur d'une solution d'un complexe comme le ferrocène [64]. Dans ce cas précis, le solvant sert de source de carbone complémentaire.

Dans le cas de l'injection de solutions colloïdales de nanoparticules, citons le travail de Ago et al. [65-67] qui présentent la préparation par micelles inverses d'une solution colloïdale de nanoparticules bimétalliques cobalt/molybdène dans du toluène en présence de bromure de dodécyltriméthylammonium (tensio-actif cationique), à partir de chlorure de cobalt et de chlorure de molybdène. Cette solution est vaporisée en haut d'un réacteur CVD vertical à 1200°C en présence d'hydrogène, le toluène et le tensio-actif servant de source de carbone pour la formation de nanotubes mono-parois. Des réacteurs horizontaux du type de ceux utilisés avec des complexes organométalliques peuvent aussi être employés.

Dans le cas de la pyrolyse de flamme, une proportion de combustible sert de source de chauffage et l'autre de source de carbone. Cette technique est déjà utilisée industriellement pour la production de noir de carbone [68], et pourrait le devenir pour la synthèse de nanotubes ; mais à l'heure actuelle, le manque de contrôle et d'homogénéité de la zone réactionnelle (gradients de température et forte distribution de taille des particules métalliques) conduit à une faible sélectivité et à beaucoup de sous-produits. Plusieurs types d'introductions du catalyseur ont été développés dans ce type de procédé : évaporation de métal [69], nébulisation d'une solution alcoolique d'un sel métallique [70] ou sublimation de complexes organométalliques volatils [71]

Enfin, pour conclure sur la CVD homogène, il est important de remarquer que la récupération des matériaux carbonés n'est que partielle puisque le dépôt se fait en partie sur les parois et les éléments présents dans le réacteur. Cela est générateur d'étapes de nettoyage potentiellement fastidieuses sur un réacteur à grande échelle et représente un inconvénient important pour l'exploitation de ce type de procédés.

1.2.2.2) CCVD hétérogène en lit fixe (poudre ou substrats plans)

La CCVD hétérogène implique l'emploi d'un système catalytique préparé dans une étape indépendante de la synthèse des nanotubes. Ceci a pour avantage de permettre une étude poussée du catalyseur afin de contrôler et connaître au mieux ses caractéristiques et propriétés pour ensuite contrôler la synthèse ultérieure des nanotubes de carbone. Lorsque le catalyseur est sous forme de poudre, les procédés de lit fixe horizontal l'éché et de lit fixe vertical traversé (figure 1.11) sont les plus simples à mettre en œuvre au laboratoire. C'est pourquoi ils sont beaucoup utilisés par les équipes de chercheurs qui ne travaillent que sur la mise au point, l'optimisation et l'étude de catalyseurs.

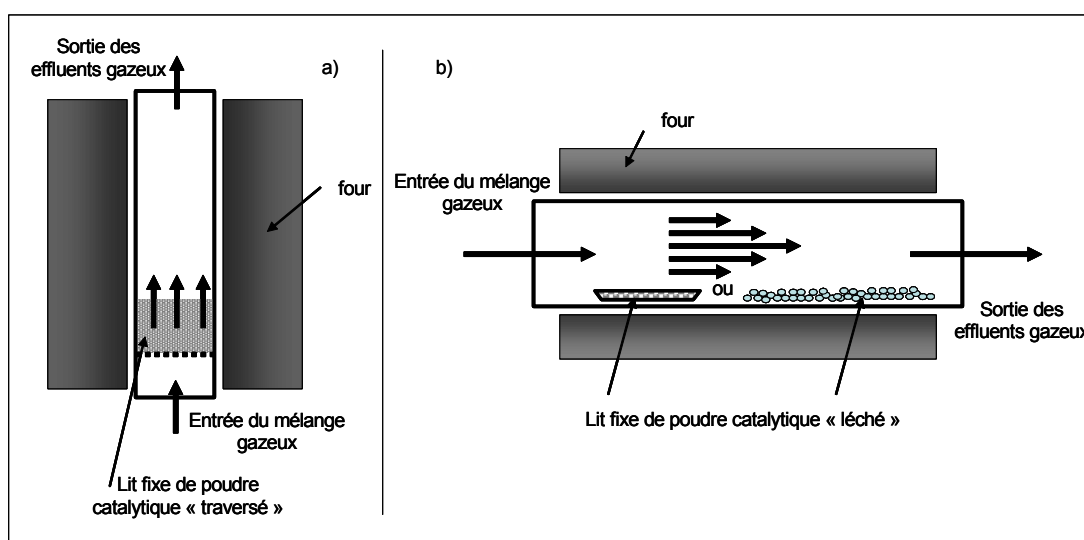


Figure 1.11 : Schéma de principe de réacteurs à lit fixe pour la synthèse de nanotubes par CCVD hétérogène sur poudre : a) lit fixe « traversé » - b) lit fixe « l'éché »

Les principaux paramètres qui contrôlent les synthèses sont classiquement la nature et la quantité du catalyseur employé, le temps et la température de dépôt, la nature, la composition et le débit du flux gazeux. Au niveau industriel, des réacteurs de grande taille de ce type présentent beaucoup de désavantages qui les rendent quasiment inexploitable, comme la présence de forts gradients thermiques, de fortes hétérogénéités de concentration de réactifs dans le lit, ou la prise en masse et le colmatage de la totalité du lit. Néanmoins, quelques équipes universitaires et quelques industriels développent de tels réacteurs à l'échelle pilote et nous les présenterons dans la partie 1.4 de ce chapitre. En ce qui concerne les catalyseurs supportés employés, ils sont d'une très grande diversité [72]. Nous résumerons les tendances observées pour la préparation et la nature des catalyseurs supportés employés en CCVD hétérogène au début du deuxième chapitre concernant le « screening » catalytique.

Un autre type de réacteur à substrats fixes a été conçu pour le dépôt de nanotubes mono ou multi-parois, alignés ou non, sur substrats plans (figure 1.12). Ces dépôts présentent un intérêt pour certaines applications, telles que l'émission de champ, les capteurs de gaz ou la nano-électronique. Les réacteurs utilisés sont du type de ceux utilisés en CVD classique pour la microélectronique permettant le dépôt sur de grandes surfaces et sur plusieurs supports en série (le plus souvent des wafers de silicium). La réussite et la sélectivité de tels procédés sont principalement liées à la technique et à la qualité du dépôt de plots ou de films catalytiques sur les supports. Pour ce faire, la nanolithographie [73], le dépôt physique (« sputtering ») [74], l'imprégnation par une solution d'un sel précurseur métallique (« spin coating ») [75] et la CVD [76] sont les méthodes les plus souvent utilisées. Les films ou particules catalytiques sont souvent déposés en présence d'ammoniac ou post-traités par ce gaz afin de les activer et de modifier leur morphologie pour les rendre actifs dans la croissance de nanotubes alignés [77-78]. Les principaux catalyseurs utilisés sont, comme pour les autres procédés, le fer, le cobalt, le nickel ou leurs alliages.

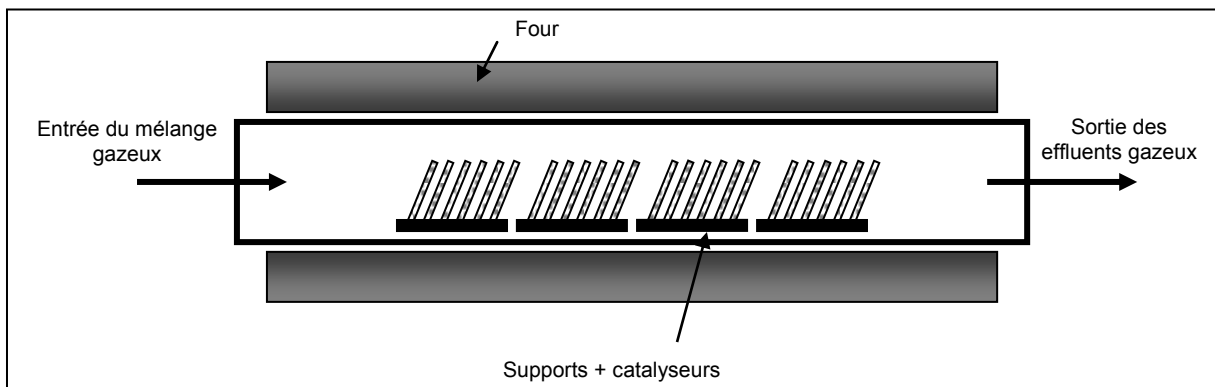


Figure 1.12 : Schéma de principe de réacteur à lit fixe pour la synthèse de nanotubes par CCVD hétérogène sur substrats plans

Outre le catalyseur évoqué précédemment, les paramètres contrôlant le dépôt des nanotubes sont la température, le temps de dépôt, la pression de l'enceinte (souvent sous vide poussé), la composition et le débit du mélange gazeux. Pour certaines applications, il est intéressant de doper les nanotubes avec de l'azote (CN_x) ou du bore (CB_x) pour modifier leurs propriétés électroniques d'émission de champ ou leur « gap » de conduction. Ceci est obtenu en introduisant un composé azoté comme de la pyridine [79], de l'éthylènediamine [80] ou de l'ammoniac [81] ou un composé boré comme le borane [85] dans l'atmosphère de synthèse.

Les supports couramment utilisés pour les dépôts sur substrats plans sont le silicium, la silice, le verre et l'alumine. Il est important de noter que les supports sur lesquels les nanotubes peuvent être déposés sont limités à cause de la température de dépôt

relativement élevée. Des recherches sont menées sur des procédés assistés par plasma [81-84] afin d'abaisser cette température et d'élargir la gamme des supports envisageables. Le plasma est la plupart du temps engendré par un filament de tungstène [81], des micro-ondes [82] ou un arc électrique [81]. La figure 1.13 présente le schéma d'une installation pour la synthèse de nanotubes sur substrats plans par CVD assistée par plasma où le plasma est produit par micro-ondes. La sélectivité des matériaux produits semble globalement légèrement inférieure à celle des matériaux produits par les procédés CVD classiques.

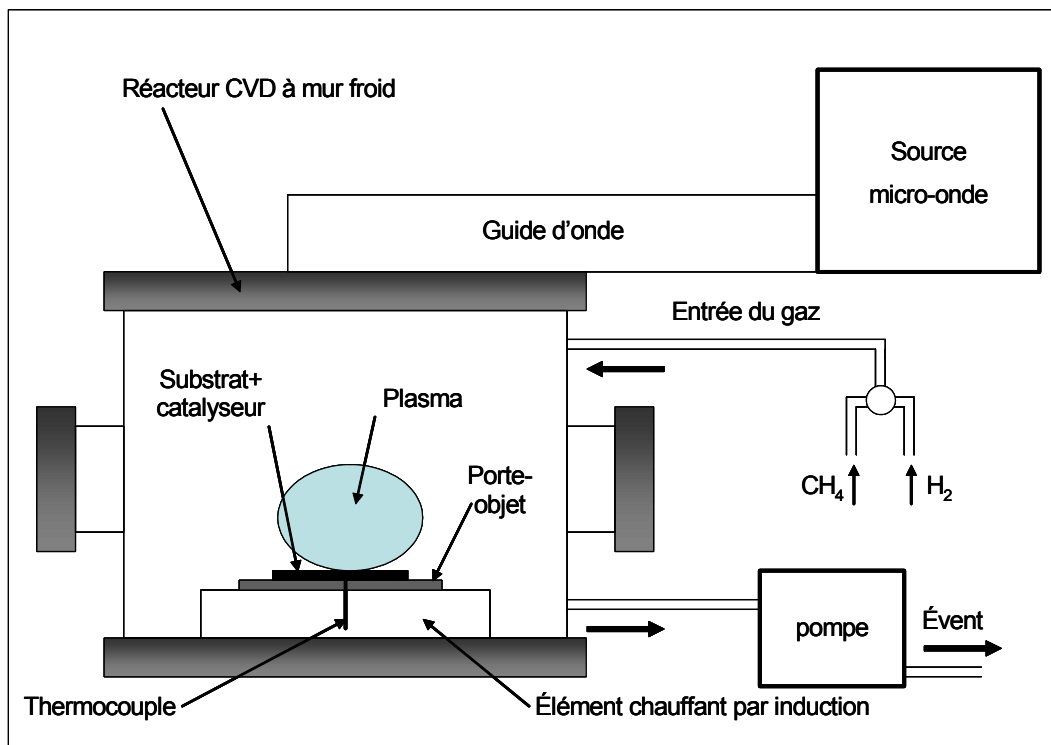


Figure 1.13 : Schéma de principe de la synthèse de nanotubes sur substrat plan par CCVD assistée par plasma (adapté de [81])

Pour ce type de procédé, la puissance du plasma est un paramètre qui influence logiquement la qualité et la densité des nanotubes produits [82]. Le désavantage principal d'une telle technique réside dans l'emploi d'un vide poussé pour entretenir le plasma et d'un réacteur sophistiqué adapté au maintien de ce plasma.

1.2.2.3) CCVD hétérogène en lit fluidisé

La méthode de CCVD en lit fluidisé présente de nombreux avantages pour la production de nanotubes de carbone. Les principaux sont l'optimisation du contact gaz-solide en comparaison à un lit fixe et l'absence de gradients de température importants dans

le lit [86]. Tout ceci permet l'obtention de produits homogènes avec une bonne sélectivité. Ajoutons à cela la flexibilité de ce procédé en termes de conditions opératoires (catalyseur, mélange gazeux, température et exploitation batch ou continue) et nous avons un procédé attractif pour une transposition maîtrisée à l'échelle industrielle. Remarquons que de grandes synthèses et réactions catalytiques se font en lit fluidisé dans de très grands réacteurs comme la production de polyéthylène [87] ou le cracking catalytique d'hydrocarbures [86]. Nous nous concentrerons principalement sur le procédé en lit fluidisé dans cette partie bibliographique, car c'est le procédé que nous avons utilisé tout au long de ce travail de recherche.

Au Laboratoire de Catalyse Chimie Fine et Polymères (LCCFP), grâce à des travaux antérieurs et à un savoir-faire dans l'utilisation de la technique de CVD en lit fluidisé pour la préparation de catalyseurs métalliques supportés [88, 89], ce procédé est apparu comme étant évident et le plus avantageux pour la synthèse de nanotubes par CVD catalytique à partir de réactifs gazeux et de catalyseurs solides. Les premiers résultats de synthèse de nanotubes par cette technique ont été obtenus en 2000 sur un catalyseur fer sur silice [90] alors que cette technique de production était très peu présente dans la littérature.

C'est seulement à partir de 2001 que plusieurs études intéressantes sur ce procédé sont parues dans la littérature pour la production de nanotubes mono et multi-parois ou de nanofibres. Compte tenu de la diversité des conditions opératoires (temps de dépôt, composition du flux gazeux, température) et des catalyseurs utilisés et afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par les diverses équipes entre elles, nous avons défini deux observables : la productivité que nous noterons X et que nous exprimons en $g_{\text{nanotubes}}$ ou $g_{\text{nanofibres}}/g_{\text{catalyseur}}$ et l'activité catalytique que nous noterons A et que nous exprimons en $g_{\text{nanotubes}}$ ou $g_{\text{nanofibres}}/g_{\text{phase active}}/h$.

Nous allons détailler, dans la suite de cette partie, les principaux résultats obtenus par l'ensemble des équipes de recherche travaillant sur la synthèse de nanostructures carbonées par ce type de procédé en essayant de dégager des tendances en ce qui concerne les systèmes catalytiques, les conditions opératoires et les productions obtenues. Le tableau 1.2 tente d'en effectuer une présentation synthétique.

Réf	Cata	% _{mass.} métal	Méthode de préparation	Mélange gazeux	T (°C)	Produits	X (g _{NT} /g _{cata})	A (g _{NT} /g _{Métal} /h)
90	Fe/SiO ₂	<5	CVD	C ₂ H ₄ , H ₂ , N ₂	650	MWNT	0,05	1
91	Co/La ₂ O ₃	25	Imprégnation	C ₂ H ₂ , H ₂	700	MWNT	27,9	55,6
92	Ni/Al ₂ O ₃	90	Co-précipitation	CH ₄ , N ₂	550	GNF	145	11,1
93	Co-Mo/SiO ₂	0,5-1,5	Imprégnation	CO	?	SWNT	?	?
94	Ni/SiO ₂	30 à 96	Co-précipitation	CH ₄ , N ₂	550	GNF	300	10,4
95	Fe/Al ₂ O ₃ Ni/zéolite	?	enrobage	Pentane ou octène, N ₂	600 à 1000	MWNT	?	?
96	Fe ₂ O ₃ /MgO	2,5 à 15	Imprégnation	C ₂ H ₂ ou CH ₄ , H ₂ , N ₂	450 à 800	MWNT	0,54	10,8
97	LaCoO ₃	25	Imprégnation	CH ₄ , H ₂ , N ₂	700	MWNT	22	44,0
98	LaFeO ₃	?	Imprégnation	CH ₄ , H ₂ , N ₂	980	MWNT	?	?
99	Fe/ Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , TiO ₂ ou ZrO ₂	max 85	Sol-gel	CH ₄ , H ₂	650 à 800	MWNT et GNF	13,5 à 45	?
100	Fe/SiO ₂	2,5 à 29	Sol-gel	C ₂ H ₂ , H ₂ , N ₂	700	MWNT et GNF	0,11	0,4
101	Fe/Al ₂ O ₃	?	Co-précipitation	C ₂ H ₄ , H ₂ , N ₂	550	MWNT	20	?
102 122	Ni/SiO ₂	0,7 à 60	Imprégnation	CH ₄ , Ar	760	SWNT, GNF, particules encapsulées	0,15	0,75
103	Fe-Ni/Al ₂ O ₃	45-5	Co-précipitation	CH ₄ , N ₂	550	GNF, MWNT	14,5	14,5
104	Fe/ SiO ₂ ou Al ₂ O ₃	?	?	Propène, N ₂	600	MWNT	4	?
105	Fe-Mo/Al ₂ O ₃	60-6	Co-précipitation	GPL	650	MWNT	8	4,0
106	Ni-Cu/Al ₂ O ₃	?	?	CH ₄ , H ₂ , N ₂	850	GNF, MWNT	?	?
107	Fe/Al ₂ O ₃	?	?	C ₂ H ₄ , H ₂ , N ₂	500 à 700	MWNT	1 à 20	?
108	Fe/Al ₂ O ₃	2,5	CVD	C ₂ H ₄ , H ₂ , N ₂	650	MWNT	0,27	5,4
109	Co/MgO CuNi	56 80	?	CO, N ₂ , H ₂ C ₂ H ₄ , N ₂ , H ₂	500 à 700	CNT GNF	?	?
110	Fe-Mo ou W /MgO	10-3	Imprégnation	CH ₄ , Ar, H ₂ O	1000	SWNT	0,52	?
111	Fe/MgO	?	Imprégnation	CH ₄ , Ar	850	SWNT	0,55	?
112	Ni/MgO	50	?	CH ₄	580	GNF	10	20
113	?	?	?	N ₂ , C ₂ H ₂	750	MWNT	?	?
114	Fe-Mo/MgO	?	Co-précipitation	Éthanol, Ar	?	SWNT	?	?
115	Al ₂ O ₃	?	-	Polyoléfines, N ₂	450 à 850	MWNT	?	?

Tableau 1.2 : Récapitulatif des conditions opératoires et résultats obtenus pour les synthèses par CCVD en lit fluidisé de nanostructures carbonées

En ce qui concerne les systèmes catalytiques employés, le métal, le support, le chargement en phase active et la méthode de préparation varient d'une étude à l'autre (voir tableau 1.2). Cependant, voici les tendances que l'on peut dégager : les phases actives les plus utilisées sont le fer, le nickel et le cobalt que nous avons déjà évoqués au cours de cette présentation bibliographique. Ils sont quelquefois additionnés d'un second métal, le molybdène [93] ou plus rarement le tungstène [110]. Le rôle de ce second métal est peu clair ; une explication serait qu'il permette une « dilution » de la phase active en réalisant des phases mixtes qui libéreraient le métal actif au cours du processus d'initiation et de croissance des nanotubes [93]. Quand du molybdène ou du tungstène sont ajoutés, le but des chercheurs est la synthèse de nanotubes mono-parois. Les supports utilisés sont eux aussi « traditionnels » : la silice [90, 94, 100, 102, 104], l'alumine [99, 101, 103, 107, 108] et la magnésie [96, 109-112, 114] sont les plus souvent choisis, mais on rencontre également d'autres supports plus coûteux comme la zircone [99], les zéolites [95] (pour obtenir un effet de gabarit), les pérovskites [97-98] ou l'oxyde de titane [99] (pour ses propriétés électroniques particulières qui donnent un catalyseur avec une très bonne interaction métal/support). Les méthodes de préparation rencontrées sont très variées, mais les plus communes sont assez classiques en catalyse hétérogène : l'imprégnation liquide, la co-précipitation et le procédé sol-gel [99-100]. Les catalyseurs présentent des chargements en phase active très variés allant de quelques pourcents (1,5% [93]) à la quasi-totalité du catalyseur (96% [94]).

En ce qui concerne les conditions opératoires de synthèse des nanotubes, il y a moins de diversité : le mélange gazeux est composé la plupart du temps d'un gaz vecteur inerte (azote ou argon), d'hydrogène et d'une source de carbone. Le choix de cette dernière espèce est très important car d'une part elle dicte plus ou moins la température de travail et d'autre part, compte tenu des différences de réactivité éventuelles à la température choisie, elle possède une influence sur les performances catalytiques et sur la sélectivité. Communément, du monoxyde de carbone [93], de l'éthylène [90, 101, 107-109], de l'acétylène [91, 96, 100] et du méthane [92, 94, 97-99] sont utilisés. Les températures de travail associées se situent dans la gamme 450°C-1000°C et plus précisément dans la gamme 600°C-800°C pour les MWCNT et 800°C-1000°C pour les SWCNT. Certaines équipes utilisent des sources de carbone moins classiques comme le propène [104], l'isopentane [95] ou le gaz de pétrole liquéfié (GPL) [105]. Cette dernière source de carbone peut se révéler intéressante au niveau du coût pour un réacteur industriel. Remarquons que des équipes travaillent avec de l'éthanol [114] ; cette source est de plus en plus prisée car elle libérerait des radicaux hydroxyles dans le milieu qui permettraient de réagir avec du carbone peu graphitique et ainsi de nettoyer la surface catalytique du carbone amorphe

éventuellement présent. Enfin citons le travail étonnant de Arena et al. **[115]** qui proposent l'utilisation de polyoléfines (source solide) comme source de carbone. L'avantage de cette source serait qu'elle est issue du recyclage de plastiques, mais les résultats présentés montre une qualité médiocre des nanotubes produits.

Quand on observe attentivement les données recueillies sur les systèmes catalytiques et sur les conditions opératoires et que l'on essaye de les relier aux productions carbonées obtenues, on remarque qu'indépendamment du support, du métal et du gaz source de carbone choisis, les catalyseurs fortement chargés (10 à 96% de la phase active, systématiquement préparés par co-précipitation) donnent principalement des productions de nanofibres ou des productions peu sélectives de nanotubes multi-parois. Les catalyseurs moyennement chargés (2,5-15% de phase active) conduisent principalement à la production de nanotubes multi-parois, et les catalyseurs faiblement chargés (<2,5%) semblent être les plus adaptés à la production de mono-parois. Ceci n'est qu'une tendance et ne doit pas être pris comme une vérité immuable.

Pour les procédés en lit fluidisé, les caractéristiques physiques (diamètre des grains, densité, forme, ...) de la poudre catalytique et du composite évolutif catalyseur-nanotubes sont des paramètres importants qui permettent de juger de la qualité de la fluidisation au début puis au cours de la synthèse des nanotubes. Malheureusement, ces aspects de mise en œuvre de la réaction, qui peuvent influencer sur l'activité catalytique, la sélectivité et la qualité du matériau final, sont presque systématiquement occultés dans les articles analysés. De ce fait, il est impossible d'évaluer et de comparer le comportement hydrodynamique du lit lors des synthèses. Seuls Qian et al **[101]** présentent quelques données concernant l'évolution de la densité et de la taille des agglomérats produits au cours de leurs essais alors que Corrias et al **[108]** et Wang et al **[104,107]** proposent l'évolution de la hauteur de lit et de la perte de charge du lit au cours de leurs synthèses.

En ce qui concerne la géométrie des réacteurs utilisés, on en rencontre trois types (figure 1.14) : le réacteur le plus employé et le plus simple **[101]** est constitué d'une colonne de fluidisation chauffée à l'aide d'un four électrique et munie d'un distributeur permettant de soutenir la poudre catalytique maintenue en fluidisation par le mélange gazeux injecté à la base du réacteur et qui la traverse. En sortie du réacteur, sont souvent présents des filtres à particules pour récupérer les particules les plus fines et un piquage de gaz pour analyser par chromatographie en phase gaz les effluents de sorties envoyés à l'évent. Le second type de réacteur diffère du premier par le fait qu'il utilise deux zones de chauffe distinctes permettant, semble-t-il, de mieux contrôler la décomposition de la source de carbone et la formation des nanotubes **[106]**. Le dernier type de réacteur, quant à lui, fait intervenir un système de

vibration [92] permettant d'assister la fluidisation, d'améliorer le contact gaz-solide et éventuellement de casser les agrégats qui se formeraient au cours de la synthèse.

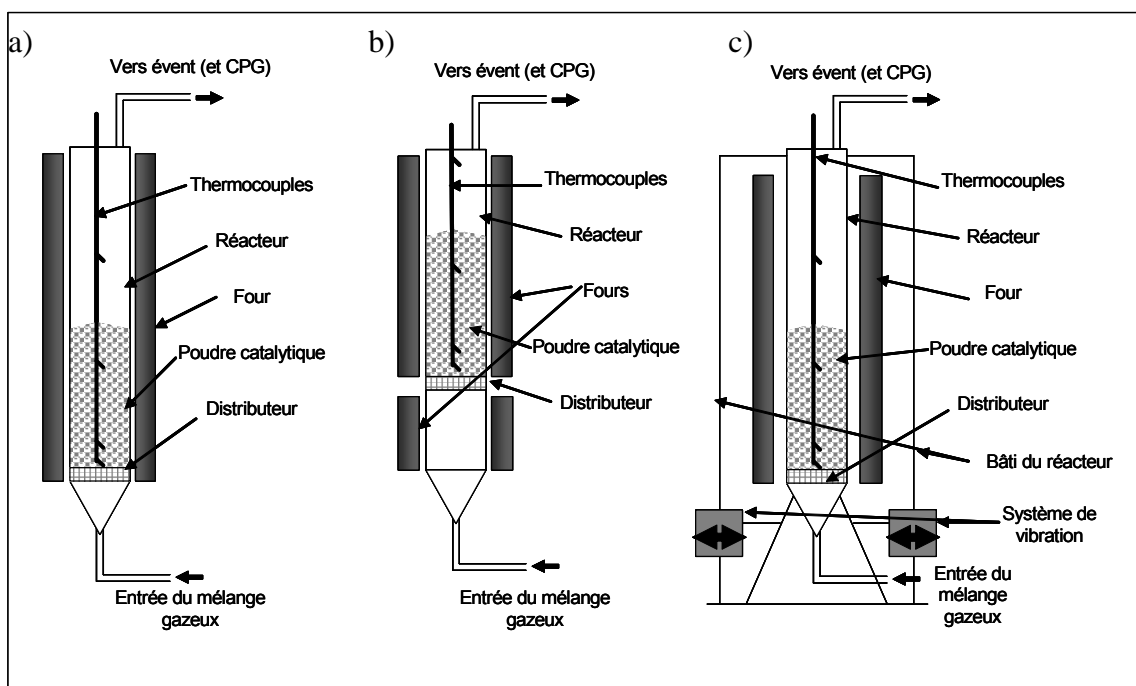


Figure 1.14 : Schéma de principe des trois principaux types de réacteur à lit fluidisé pour la synthèse par CCVD de nanostructures carbonées : a) réacteur usuel b) réacteur à deux zones de chauffe et c) réacteur à lit vibro-fluidisé

Dans l'ensemble, les résultats annoncés avec le procédé de CCVD en lit fluidisé sont prometteurs en ce qui concerne les productions de masse. Cependant, pour les productivités annoncées les plus élevées, les temps de réaction sont très longs (30 heures [94]), et la sélectivité est dans la plupart des cas moyenne. Ces résultats sont liés principalement au catalyseur et à son fonctionnement plutôt qu'au contact gaz-solide particulier mis en œuvre dans ces réacteurs. C'est pourquoi il est important de comprendre les phénomènes mis en jeu pour optimiser les catalyseurs et les conditions opératoires, afin d'améliorer les activités catalytiques, et de ce fait diminuer les temps de dépôt à productivité équivalente, et les sélectivités rencontrées dans ce type de procédés. Ceci permettra d'avancer dans la mise en place et le développement de procédés de synthèse de masse à l'échelle industrielle.

1.3) Données sur le marché actuel des nanotubes de carbone [116]

La capacité de production de nanotubes a fortement augmenté ces dernières années. En 2004, 65 tonnes ont été produites au plan mondial, correspondant à une valeur de 144

millions d'euros. En 2010, ce chiffre devrait dépasser 3 milliards d'euros soit une progression annuelle de 65%. Les Etats-Unis sont pour l'instant les leaders, mais ils seront probablement dépassés par la Chine et la Corée d'ici quelques années. L'Europe et le Japon représentent deux autres producteurs non négligeables. Le prix des nanotubes devrait chuter d'un facteur 10 à 100 d'ici 5 ans, ce qui rendra les nanotubes compétitifs pour de nombreuses applications. Les capacités actuelles de production des unités de production sont de l'ordre de quelques kilogrammes par jour. Carbon Nanotech Inc (CNI), bien placé sur le marché grâce au procédé HiPCO, produit près de 40kg de nanotubes mono-parois par jour avec sa dernière unité de production. Les prix sont très variables en fonction de la pureté, de la qualité cristalline et du type de produit. Un gramme de mono-parois purifiés (>90%) se vend entre 150\$ et 2000\$. Les nanotubes multiparois sont moins chers, de l'ordre de quelques dizaines de dollars le gramme. On assiste aujourd'hui à une compétition internationale pour l'acquisition de propriétés intellectuelles sur les méthodes de production. Les Etats-Unis sont actuellement au premier plan, mais l'Europe et l'Asie se montrent également très actives.

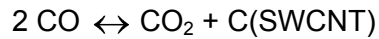
Compte tenu de leurs propriétés étonnantes, de la multitude d'applications très prometteuses et variées et des futurs marchés qui en découleront, il devient nécessaire d'obtenir une synthèse reproductible, contrôlée et à grande échelle de nanotubes de carbone. Les méthodes hautes températures sont peu adaptées à des changements d'échelle mais beaucoup de procédés se sont développés et se développent encore sur des méthodes CVD moyennes températures. Une faible réussite est rencontrée à l'heure actuelle en ce qui concerne les nanotubes mono-parois : un seul procédé est développé à grande échelle, le procédé HiPCO, mais des unités de production industrielle de nanotubes multiparois se développent à travers le monde (principalement aux Etats Unis, en Europe et en Asie).

1.4) Les procédés CVD « grande échelle » pour la synthèse de nanotubes de carbone

Cette partie du chapitre bibliographique est consacrée à la présentation aussi détaillée que possible des principaux procédés CVD développés à l'échelle pilote ou industrielle. Il est important de noter que, compte tenu de la concurrence existant sur ce marché émergent, très peu de détails techniques et scientifiques sont disponibles sur les installations industrielles. Néanmoins, voici les quelques informations que nous avons pu obtenir.

1.4.1) CVD homogène : le procédé HiPCO

A l'échelle industrielle, un seul procédé utilisant cette technique est utilisé : le procédé HiPCO [117] (haute pression de monoxyde de carbone) de production de nanotubes de carbone monoparois. Il a été développé à l'université de Rice (USA) dans l'équipe du prix Nobel R.E Smalley, qui a découvert les fullerènes. Ce procédé utilise comme précurseur volatil le fer pentacarbonyle $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ qui est décomposé entre 800°C et 1200°C sous 1 à 10 atmosphères de monoxyde de carbone. La réaction de formation des SWNT utilise le déplacement de l'équilibre de Boudouard aux hautes températures et pressions :



Dans ce procédé, l'introduction du fer pentacarbonyle dans le réacteur haute température est une étape clé et délicate, car cette molécule se décompose rapidement à 200-300°C et par conséquent peut conduire à une décomposition prématurée produisant de grosses particules de fer inactives pour la croissance des SWNT. Pour parer ce désagrément, un injecteur refroidi par eau a été mis au point afin d'éviter une décomposition prématurée du précurseur (figure 1.15). Une fois les particules de fer créées et les nanotubes synthétisés, l'ensemble est transporté à l'extérieur du réacteur grâce au flux gazeux et collecté dans une zone froide. Les conditions optimales (10 bar, 1200°C) permettent d'obtenir des SWCNT d'un diamètre moyen de 0,7nm. A l'heure actuelle, la compagnie Carbon Nanotechnologies Inc utilise ce procédé pour la production de SWCNT, avec sur leur dernière unité, une production annoncée de 40kg/jour. La pureté du produit brut est de 65% de carbone et les étapes de purification permettent d'obtenir des puretés allant jusqu'à 95%.

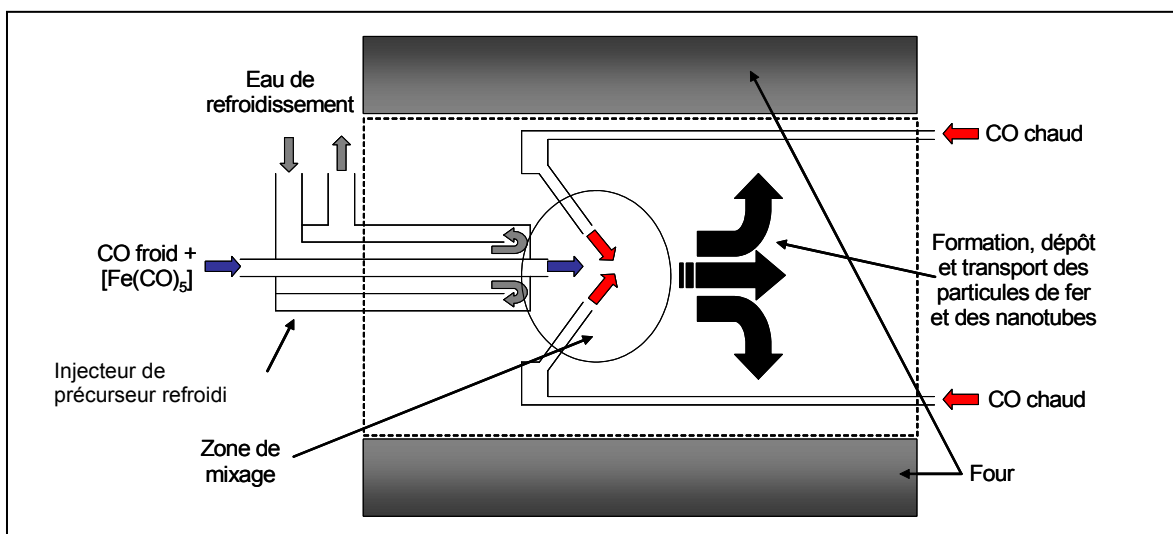


Figure 1.15 : Schéma de principe du réacteur HiPCO (d'après [117])

Sur la base de ce procédé, l'entreprise développe actuellement la production de nanotubes double-parois et de multi-parois de faibles diamètres externes. Les prix pratiqués pour les SWNT vont de 375\$ à 2000\$ le gramme suivant la pureté du matériau.

1.4.2) CCVD hétérogène sur substrats plans

Certaines entreprises [118] se sont lancées dans le développement de la croissance de nanotubes alignés sur substrats plans pour des applications touchant à l'émission de champ, les capteurs de gaz et l'électronique. Parmi ces entreprises, nous pouvons citer Xintek (USA), Shenzhen nanotech (Chine), Nanolab (USA), Molecular nanosystems (USA) ou encore Samsung (Corée). Elles proposent des synthèses de SWNT ou MWNT alignés. Dans le cas des MWNT, le diamètre et la longueur peuvent être plus ou moins contrôlés à façon, grâce au contrôle de la préparation du catalyseur et des conditions opératoires.

Sur la figure 1.16 ci-dessous, on peut observer une photo du réacteur tubulaire utilisé par la société Molecular nanosystems (USA) pour déposer des nanotubes sur plusieurs wafers de silicium prétraités par nanolithographie.

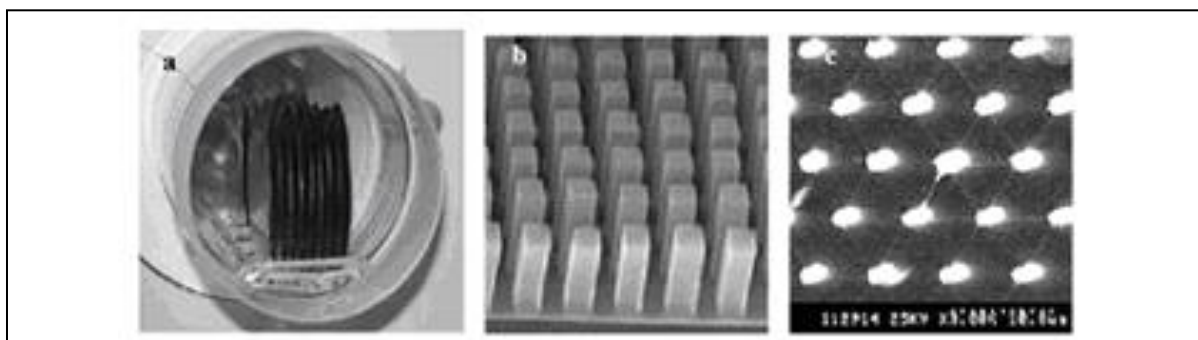


Figure 1.16 : Photos du réacteur et des produits de Molecular nanosystems : a) wafers de silicium dans le réacteur - b) faisceaux de nanotubes alignés sur les plots catalytiques – c) émission de champ des nanotubes produits

Remarquons que ces productions sur substrats plans, bien qu'industrielles, ne sont pas destinées à de gros tonnages.

1.4.3) CCVD hétérogène en lit fixe

Cette méthode de préparation est la plus simple à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire. Par conséquent, de nombreuses équipes de recherches ont adopté ce procédé

pour mettre au point et tester des catalyseurs. Il est logique que certaines entreprises (Sun nanotech en Chine) et laboratoires (le LMSPC du professeur Ledoux à Strasbourg **[119]** par exemple ou encore le laboratoire de RMN du professeur Nagy à Namur **[120]** en Belgique) aient par conséquent choisi ce type de réacteur pour développer des productions à plus grande échelle. La figure 1.17 présente quelques photos de réacteurs pilotes en lit fixe horizontal.

Grâce à sa batterie de réacteurs horizontaux (voir la photo c de la figure 1.17), l'entreprise chinoise Sun Nanotech annonce une production pouvant aller jusqu'à 10kg par jour de MWNT avec une pureté de 90 à 95%. Ces nanotubes sont produits à partir d'acétylène ou de GPL. Le prix annoncé sur leur site internet est de 1,5 à 3 \$ le gramme. L'objectif annoncé de l'entreprise est de passer à une production de 100 tonnes par an. Il est important de noter que nous n'avons pas eu accès sur le site à des photos MET et MEB des produits formés pour juger de la qualité du matériau.

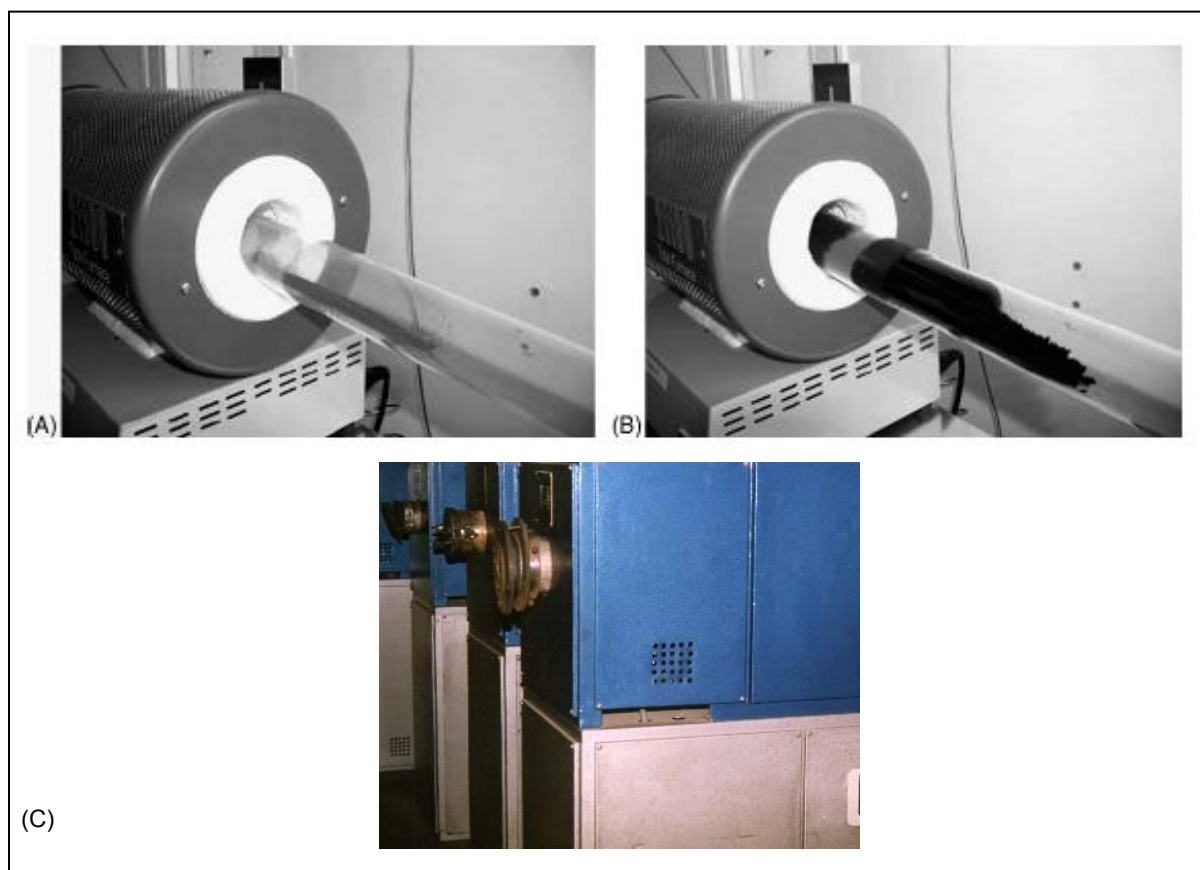


Figure 1.17 : Photos de réacteurs pilotes en lit fixe : a) et b) réacteur CVD pilote du LMSPC Strasbourg avant et après synthèse - c) réacteurs CVD industriels Sun nanotech

Le passage à plus grande échelle de tels réacteurs à lit fixe « léché » pose inévitablement deux problèmes : celui de l'homogénéité de température dans le réacteur et

le long du réacteur et celui des gradients de concentrations en source de carbone dans le lit de catalyseur. Pour s'affranchir de ces problèmes, E. Couteau et al. ont apporté une amélioration à ce type de réacteur en le transformant en lit rotatif [121] : ceci permet d'apporter un brassage du catalyseur et un meilleur mélange à la source de carbone et donc d'homogénéiser la production et d'éviter la prise en masse du lit. De plus, une légère inclinaison du réacteur permet d'envisager une production en continu avec une introduction de catalyseur frais en haut du réacteur et un soutirage du produit en bas après un temps de séjour déterminé dans le réacteur. Ce temps de séjour peut être ajusté et est contrôlé par l'angle d'inclinaison du réacteur et la vitesse de rotation. Avec un tel réacteur pilote de 8cm de diamètre et 75cm de long (voir figure 1.18), un catalyseur constitué de fer ou de cobalt supporté sur du carbonate de calcium (CaCO_3), ces universitaires belges annoncent une production de 100g par jour. Un des avantages mis en avant pour une production industrielle est l'emploi d'un support qui s'avère être soluble dans un acide dilué, ce qui diminue grandement les coûts de purification. La sélectivité et la pureté des produits semblent satisfaisantes sur les clichés de microscopie présentés.



Figure 1.18 : Photographie d'un réacteur tournant pour la production par CCVD de MWNT (d'après [121])

Au niveau industriel et en collaboration avec ces universitaires, l'entreprise belge Nanocyl exploite ce procédé et développe un réacteur de dimension supérieure. A l'heure actuelle, des nanotubes mono-paroi, double-parois et multi-parois sont disponibles dans des quantités allant de 1 à 100g. Les inconvénients de ce type de réacteur proviennent de la rotation. En effet cette rotation implique des systèmes d'injection de gaz et d'évacuation des

gaz complexes qui peuvent être sujets à des fuites. Ces problèmes d'étanchéité, à plus grande échelle posent le problème de la sécurité d'un tel procédé compte tenu des systèmes réactionnels utilisés.

1.4.4) CCVD hétérogène en lit fluidisé

Plusieurs industriels en Asie, en Europe et aux Etats-Unis développent des réacteurs en lit fluidisé pour synthétiser des nanotubes de carbone ; cependant beaucoup d'entre eux ne communiquent pas. Voici les quelques informations que nous avons pu recueillir.

Dans le cas de la synthèse de nanotubes mono-paroi, le procédé CoMoCat du professeur D. E. Resasco [93] est développé par l'entreprise américaine SouthWest Nanotechnology (une photo d'un pilote est présentée sur la figure 1.19 ci-dessous).



Figure 1.19 : Photographie d'un pilote de production de nanotubes de carbone mono-parois par le procédé CoMoCAT présent chez SouthWest Nanotechnology

Ce procédé met en jeu un catalyseur bimétallique, composé de cobalt et de molybdène, supporté sur de la silice. Ce catalyseur est faiblement chargé puisqu'il comporte 0,5% de cobalt et 1,5% de molybdène. La synthèse de nanotubes mono-paroi se produit par la réaction de disproportionation du monoxyde de carbone sur ce catalyseur à une température comprise entre 700°C et 950°C et une pression entre 1 et 10 atmosphères (semblable au procédé HiPCO qui utilise aussi le CO). Cette synthèse sélective présente de

bons rendements grâce à l'effet conjugué des deux métaux : ils forment un oxyde mixte qui résiste à la réduction et permet de stabiliser et de garder dispersée l'espèce Co^{2+} qui engendre l'espèce active. Dès l'injection de l'espèce carbonée à la température élevée du procédé, l'oxyde mixte réagit pour donner logiquement un carbure de molybdène et libérer l'espèce active pour initier directement la croissance. L'avantage de cette stabilisation par formation d'un oxyde mixte est l'élimination de toute coalescence, très probable à cette température sans stabilisation, ce qui permet de donner l'espèce active sous une forme et une taille adaptées dès l'introduction de l'espèce carbonée. La présence d'oxyde de cobalt en excès (Co_3O_4) est source au final de sous produits (nanotubes multiparois, particules encapsulées, nanofibres) car ces particules n'étant pas stabilisées, elles sont susceptibles de coalescer au cours du processus. Ce mode d'action particulier du catalyseur est illustré par un schéma sur la figure 1.20.

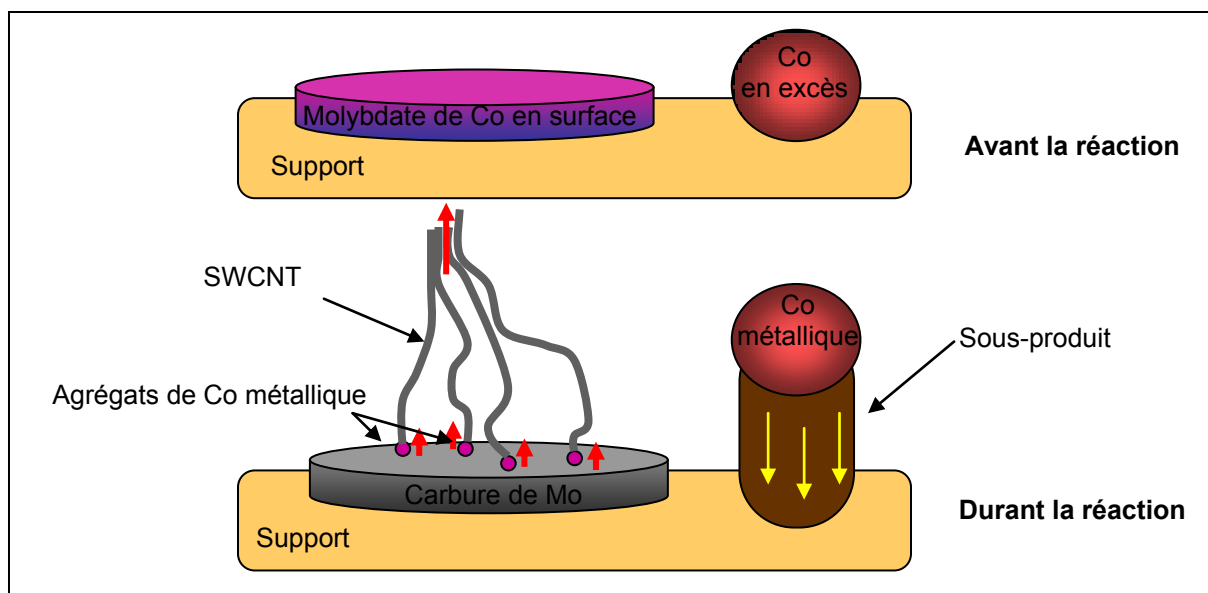


Figure 1.20 : Schéma de principe de l'action du catalyseur CoMo/SiO_2 du procédé CoMoCAT

Selon SouthWest Nanotechnologies, le procédé CoMoCAT est adapté à de multiples changements d'échelle et produit des nanotubes mono-paroi avec une sélectivité de 90% et une distribution de diamètres remarquablement étroite. Le temps de réaction nécessaire à la synthèse ne dépasse pas une heure. Les nanotubes sont vendus au prix de 500 \$ le gramme et aucune information sur la productivité rencontrée n'est fournie.

Un autre industriel s'est lancé dans la synthèse de nanotubes mono-parois par CCVD en lit fluidisé : il s'agit de Thomas Swan qui les commercialise sous le nom de Elicarb®. Le procédé utilisé est issu du travail de l'équipe de A. Windle de l'université de Cambridge [102, 122]. Le procédé fait intervenir un catalyseur au nickel supporté sur silice préparé par

imprégnation liquide. La teneur optimale en nickel pour la synthèse sélective de mono-parois semble se situer entre 2 et 5%. Le mélange gazeux est composé d'argon et de méthane et la température de synthèse est de 860°C. Le réacteur utilisé est schématisé sur la figure 1.21 ci-dessous. On peut remarquer le système particulier d'injection du catalyseur en continu dans le lit fluidisé qui n'est cependant pas accompagné d'un système de soutirage en continu vraisemblablement à cause de la faible productivité. Le procédé fonctionne à pression atmosphérique.

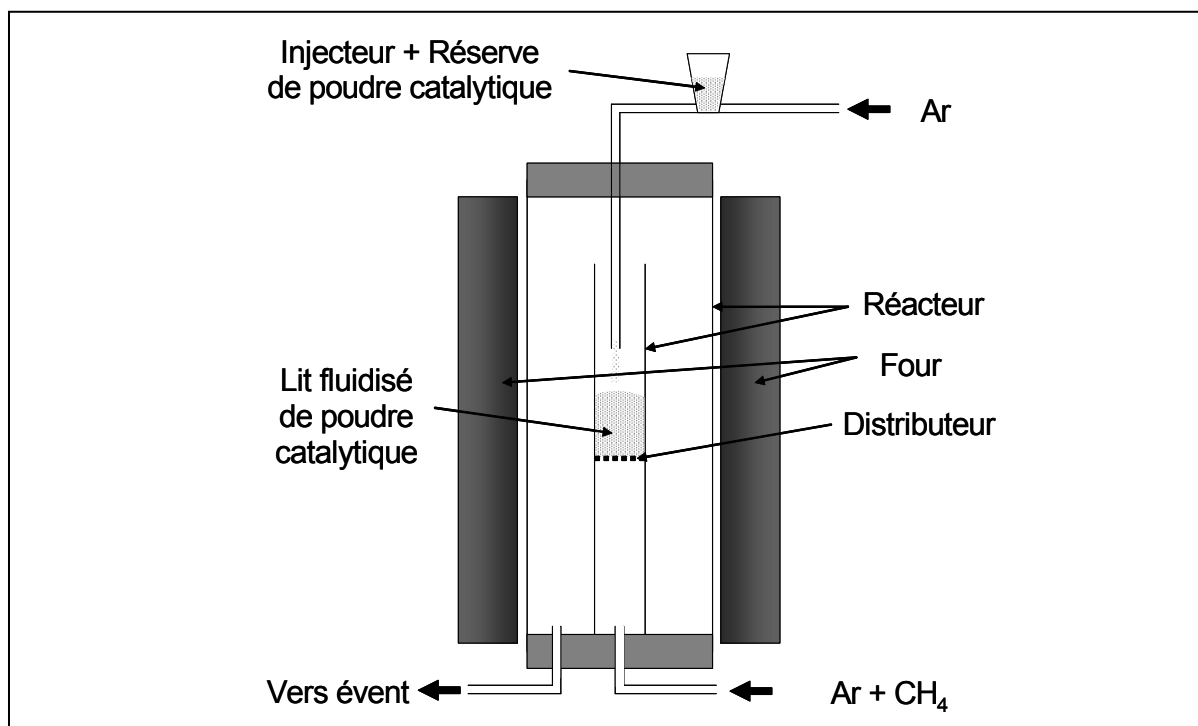


Figure 1.21 : Schéma du réacteur de synthèse de nanotubes mono-parois par CCVD en lit fluidisé développé à l'université de Cambridge (d'après [122])

En ce qui concerne la synthèse de nanotubes multi-parois en lit fluidisé, plusieurs unités de production à l'échelle industrielle et pilote se développent de par le monde. Ces synthèses s'effectuent pour la plupart dans des réacteurs conventionnels de fluidisation comme illustré dans la figure 1.14 a). Parmi les industriels, se trouve Arkema, avec qui nous travaillons sur un catalyseur fer supporté sur alumine, et qui annonce une production de l'ordre de 10 tonnes par an sur leur pilote industriel au Groupement de Recherches de Lacq. Les nanotubes sont commercialisés sous le nom de Graphistrength™. Parmi les européens, il y a aussi l'allemand Bayer qui, semble-t-il, travaille au développement d'un catalyseur au cobalt, peu d'informations étant disponibles sur leur procédé et leur production, si ce n'est l'appellation de BayTubes™. Citons également les américains de Catalytic Materials qui proposent des nanotubes multi-parois (une production de 5kg par jour est annoncée) et des

nanofibres plateau. Cette entreprise utilise le travail de R. T. K. Baker, chercheur mondialement connu pour ses travaux sur les nanofibres de carbone. Parmi les entreprises américaines, Hyperion catalysis, pionier dans la synthèse de ces matériaux, propose depuis déjà de nombreuses années des productions importantes de nanotubes multi-parois sous l'appellation Fibrils™. Enfin, plusieurs entreprises russes et asiatiques annoncent aussi des productions importantes de plusieurs kilogrammes par jour mais il ne nous est pas possible d'identifier le procédé par lequel ces matériaux sont produits. Néanmoins, compte tenu des travaux des chinois W. Qian et al. [101, 105, 106], Y. Wang et al. [104, 107, 112] et des russes Ermakova et al. [92, 94, 99, 103], qui annoncent des réacteurs en lit fluidisés de taille importante, il est judicieux de penser que certaines de ces productions industrielles chinoises ou russes de nanotubes ou nanofibres sont effectuées en lit fluidisé. Dans le cas de W. Qian, le catalyseur utilisé est du fer supporté sur alumine (possiblement additionné de molybdène [105]) préparé par co-précipitation et les gaz sources de carbone testés sont de l'éthylène [101] du méthane [106] ou du GPL [105]. Dans le cas de Y. Wang, le catalyseur utilisé est également du fer supporté sur un support alumine/silice [104] et la source de carbone est de l'éthylène ou du propène. Enfin, dans le cas des russes, Ermakova et al. utilisent des catalyseurs fortement chargés préparés par co-précipitation ou sol-gel. Ils sont en général à base de fer [99], de nickel [92, 94] ou d'un alliage des deux métaux [103] et supportés sur de l'alumine [92, 99, 103] ou de la silice [94, 99]. Ces catalyseurs sont mis à réagir dans un lit vibro-fluidisé (voir figure 1.10 c) avec du méthane comme gaz source de carbone.

1.5) Conclusion et objectifs de ce travail

Les nanotubes de carbone, nanomatériaux carbonés constitués d'un ou de plusieurs tubes concentriques, ont déclenché un formidable engouement de la part de la communauté scientifique et industrielle. Ceci est justifié compte tenu de leurs multiples propriétés et applications potentielles très intéressantes, que ce soit dans le domaine de la mécanique, de l'électronique ou de la chimie. En parallèle à l'étude des propriétés et de la mise au point des applications de ces matériaux, les efforts de recherche concernant l'optimisation, le contrôle et la compréhension de la synthèse se sont eux aussi logiquement accentués. A ce jour, deux grandes familles de procédés existent : les procédés hautes températures comprenant les méthodes de synthèse par laser, arc électrique ou four solaire, et les procédés moyennes températures comprenant les procédés catalytiques de CVD homogène et de CVD hétérogène. Le tableau 1. 3 tente de récapituler les tendances observées pour chaque type de procédé.

Type de Procédé	Changement d'échelle ?	Exploitation continue ?	Type NTC produits	Qualité des NTC	Prix potentiel	Observations
Ablation laser	non	Non, mais possible	MWCNT et SWCNT	Moyenne à bonne	Elevé	Faible sélectivité et productivité
Arc électrique	Possible	Non	MWCNT et SWCNT	Moyenne à bonne	Elevé	Faible sélectivité et productivité
CVD homogène	Oui	Oui	GNF, MWCNT et SWCNT	Bonne	Faible	Dépôt partout sur le réacteur (nettoyage nécessaire)
CVD hétérogène sur substrats plans	Oui	Non	MWCNT et SWCNT	Bonne	Elevé	Pas de gros tonnage possible
CVD hétérogène assistée par plasma	Non	Non	MWCNT et SWCNT	Bonne	Elevé	Pas de gros tonnage possible
CVD hétérogène lit fixe	Oui	Non	GNF, MWCNT et SWCNT	Bonne	Faible	Homogénéité difficile pour gros volumes
CVD hétérogène lit fluidisé	Oui	Oui	GNF, MWCNT et SWCNT	Bonne	Faible	Productions homogènes

Tableau 1.3 : Comparaison des principaux procédés de synthèse de nanotubes de carbone

Dans le cas des nanotubes mono-paroi, il existe déjà un procédé de synthèse à grande échelle par CCVD en phase homogène, le procédé HiPCO qui produit quarante kilogrammes par jour. Dans le cas des nanotubes multi-parois et des nanofibres, les procédés hétérogènes sont les plus prometteurs pour l'obtention de synthèses contrôlées, reproductibles, à grande échelle et à un coût modéré. De nombreux procédés pilotes et industriels sont développés aux Etats-Unis, en Asie et en Europe afin de conquérir les futurs marchés.

Dans le cadre de cette forte concurrence internationale, un procédé de production à grande échelle de nanotubes de carbone multi-parois est en cours de développement grâce aux efforts conjugués d'Arkema, de l'équipe CVD du Laboratoire de Génie Chimique et du Laboratoire de Catalyse, Chimie Fine et Polymères de l'ENSIACET de Toulouse. Les nanotubes sont produits par dépôt chimique en phase vapeur catalytique en lit fluidisé et à pression atmosphérique grâce à un catalyseur fer sur alumine et un courant gazeux composé d'azote, d'hydrogène et d'éthylène. Le catalyseur initialement utilisé était préparé par OMCVD (CVD d'un complexe organométallique) en lit fluidisé sous pression réduite à partir de fer pentacarbonyl $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, dont la toxicité était un facteur limitant pour un passage à grande échelle.

Ce travail de thèse s'est inscrit dans cet effort commun de recherche et de développement d'un outil industriel de production de nanotubes de carbone et traite trois axes principaux :

- ❖ Le premier concerne l'amélioration du système catalytique et de son élaboration avec comme objectif principal, le remplacement du précurseur de catalyseur toxique et si possible l'obtention de catalyseurs plus actifs.
- ❖ Le second axe de recherche concerne l'étude paramétrique et cinétique de cette synthèse sur un réacteur pilote avec le catalyseur précédemment optimisé. Le but est la mise au point d'un modèle de réacteur à lit fluidisé incluant la cinétique de formation des nanotubes de carbone et l'évolution des caractéristiques physiques du lit au cours d'une synthèse.
- ❖ Le dernier axe porte sur la caractérisation et la compréhension des phénomènes catalytiques et du mécanisme de croissance particulier mis en jeu lors de cette synthèse.

1.6) Références bibliographiques

- [1] : H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **1985**, 318, 162.
- [2] : S. Iijima, *Nature*, **1991**, 354, 56.
- [3] : M. Hillert, N. Lange, *Zeitschr. Kristall.* **1958**, 111, 24.
- [4] : P. Schützenberger, L. Schützenberger, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1890**, 111, 774.
- [5] : C. Q. Sun, H. L. Bai, B. K. Tay, S. Li, E. Y. Jiang, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 7544.
- [6] : H. Zhu, B. Jiang, C. Xu, D. Wu, *Chem. Commun.* , **2002**, 1858.
- [7] : R. Bacsá, Ch. Laurent, A. Peigney, W. S. Bacsá, Th. Vaugien, A. Rousset, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 323, 566.
- [8] : A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B*. **1998**, 58, 14013.
- [9] : E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science*, **1997**, 277, 1971.
- [10] : M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature*, **1996**, 381, 678.
- [11] : D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. D. Vries, J. Gorman, *Nature*, **1993**, 363, 605.
- [12] : T. White, T. N. Todorov, *Nature*, **1998**, 393, 240.
- [13] : M. Ouyang, J-L. Huang, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 1018.

- [14] : H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66, 75404.
- [15] : H. Ulbricht, G. Kriebel, G. Moos, T. Hertel, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 363, 252.
- [16] : K. Masenelli-Varlot, E. MacRae, N. Dupont-Pavlovsky, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 196, 209.
- [17] : S. Talapatra, A. Z. Zambano, S. E. Weber, A. D. Migone, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 138.
- [18] : A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1853.
- [19] : J. M. Moon, K. H. An, Y. H. Lee, Y. S. Park, D. J. Bae, G-S. Park, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5677.
- [20] : Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 398, 87.
- [21] : C. Park, R. T. K. Baker, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 2453.
- [22] : P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. MacEuen, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 215502.
- [23] : S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 4613.
- [24] : D. B. Warheit, B. R. Laurence, K. L. Reed, D. A. Roach, G. A. M. Reynolds, T. R. Webb, *Toxicological Sciences*, **2004**, 77, 117.
- [25] : C. W. Lam, J. T. James, R. MacCluskey, R. L. Hunter, *Toxicological Sciences*, **2004**, 77, 126.
- [26] : N. A. Monteiro-Riviere, R. J. Nemanich, A. O. Inman, Y. Y. Wang, J. E. Riviere *Toxicology Letters*, **2005**, 155, 377.
- [27] : P. A. Baron, A. Maynard, M. Foley, *National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati*, **2003**.
- [28] : H. Zhang, T. Liu, T. Sreekumar, S. Kumar, V. Moore, R. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.* **2003**, 3, 285.
- [29] : J. N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, K. P. Ryan, V. Nicolosi, A. Fonseca, J. B. Nagy, C. Belton, W. J. Blau, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 791.
- [30] : E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chow, *Compos. Sci. Technol.* **2001**, 61, 1899.
- [31] : M. Cadek, J. N. Coleman, K. P. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister, A. Fonseca, J. B. Nagy, K. Szostak, F. Beguin, W. J. Blau, *Nano Lett.* **2004**, 4, 353.
- [32] : M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Heidecke, W. J. Blau, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 2503.
- [33] : D. Qian, E. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2868.
- [34] : Hyperion Catalysis international, www.fibrils.com.
- [35] : P. Glatowski, U. S. Patent 6 265 466, **2001**.
- [36] : Y. S. Choi, J. H. Kang, Y. J. Park, W. B. Choi, C. J. Lee, S. H. Jo, C. G. Lee, J. H. You, J. E. Jung, N. S. Lee, J. M. Kim, *Diamond and Relat. Mater.* **2001**, 10, 265.
- [37] : R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. De Heer, *Science*, **2002**, 297, 787.
- [38] : P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science*, **2001**, 292, 706.

- [39] : New York Times, **2002**, 20 mai.
- [40] : J. Kong, N. Franklin, *Science*, **2002**, 287, 622.
- [41] : H. Dai, *Surface Science*, **2002**, 500, 218.
- [42] : J. Suehiro, G. Zhou, H. Imakiire, W. Ding, M. Hara, *Sensors and Actuators B: Chemicals*, in press.
- [43] : F. L. Dakrim, P. Malbrunot, G. P. Tartaglia, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2002**, 27, 193.
- [44] : Q. Wang, J. K. Johnson, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 277.
- [45] : P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A*, **1998**, 173, 175.
- [46] : J. P. Tessonnier, L. Pesant, G. Ehret, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *App. Catal. A: General*, **2005**, 288, 203.
- [47] : R. P. Raffaele, B. J. Landi, J. D. Harris, S. G. Bailey, A. F. Hepp, *Mat. Sci. Eng. B*, in press.
- [48] : M. Wie, M. Wan, T. Lin, L. Dai, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 136.
- [49] : D. Laplaze, P. Bernier, W. K. Maser, G. Flamant, T. Guillard and A. Loiseau, *Carbon*, **1998**, 36, 685.
- [50] : A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science*, **1998**, 279, 208.
- [51] : A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **1996**, 273, 483.
- [52] : M. Yudasaka, M. Zhang, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* , **2000**, 323, 549.
- [53] : W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, **1990**, 347, 354.
- [54] : S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **1993**, 363, 603.
- [55] : R. E. Smalley, J. H. Hafner, D. T. Colbert, K. Smith, US patent US 19980601010903.
- [56] : Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 385, 298.
- [57] : F. Rohmund, L. K. L. Falk, F. E. B. Campbell, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 328, 369.
- [58] : R. L. Vander Wal, T. Ticich, V. E. Curtis, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 323, 217.
- [59] : R. Marangoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, P. Kalck, C. Vahlas, *Carbon*, **2001**, 39, 443.
- [60] : R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 267, 276.
- [61] : L. Ci, J. Wei, B. Wei, J. Liang, C. Xu, D. Wu, *Carbon*, **2001**, 39, 329.
- [62] : G. G. Tibbets, C. A. Bernardo, D. W. Gorkiewicz, R. L. Alig, *Carbon*, **1994**, 32, 569.
- [63] : H. Ago, S. Ohshima, K. Uchida, T. Komatsu, M. Yumura, *Physica B*, **2002**, 323, 306.
- [64] : C. Singh, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, *Carbon*, **2003**, 41, 359.
- [65] : H. Ago, S. Ohshima, K. Tsukuagoshi, M. Tsuji, M. Yumura, *Curr. App. Phys.* **2005**, 5, 128.
- [66] : H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki, M. Yumura, *App. Phys. Lett.* **2000**, 77, 79.
- [67] : H. Ago, S. Ohshima, K. Uchida, T. Komatsu, M. Yumura, *Physica B*, **2002**, 323, 306.

- [68] : P. J. Van Tiggelen, *Combust. Flame*, **2002**, 130, 37.
- [69] : R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 10249.
- [70] : R. L. Vander Wal, L. J. Hall, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 349, 178.
- [71] : R. L. Vander Wal, L. J. Hall, *Combust. Flame*, **2002**, 130, 27.
- [72] : A. C. Dupuis, *Progress in Mat. Sci.* **2005**, 50, 929.
- [73] : S. Huang, A. W. H. Mau, T. W. Turney, P. A. White, L. Dai, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 2193.
- [74] : Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, *Science*, **1998**, 282, 1105.
- [75] : Ph. Mauron, Ch. Emmenegger, A. Züttel, Ch. Nützenadel, P. Sudan, L. Schlapbach, *Carbon*, **2002**, 40, 1339.
- [76] : N. S. Kim, Y. T. Lee, J. Park, J. B. Han, Y. S. Choi, S. Y. Choi, J. Choo, G. H. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 9249
- [77] : Y. T. Jang, J. H. Ahn, Y. H. Lee, B. K. Ju, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 372, 745.
- [78] : S. Wang, P. Wang, O. Zhou, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, 15, 361.
- [79] : S. Maldonado, S. Morin, K. J. Stenanon, *Carbon*, **2006**, 44, 1429.
- [80] : L. J. Liang, P. Ding, H. R. Zhang, X. Y. Guo, Z. L. Du, *Diamond Relat. Mater.*, **2004**, 13, 69.
- [81] : C. S. Cojocaru, D. Kim, D. Pribat, J. E. Bouréc, *Thin Solid Films*, **2006**, 501, 227.
- [82] : M. R. Maschmann, P. B. Amama, A. Goyal, Z. Iqbal, R. Gat, T. S. Fischer, *Carbon*, **2006**, 44, 10.
- [83] : Y. Yabe, Y. Ohtake, T. Ishitobi, Y. Show, T. Izumi, H. Yamauchi, *Diamond Relat. Mater.* **2004**, 13, 1292.
- [84] : J. Jiang, T. Feng, J. H. Zhang, X. H. Cheng, G. B. Chao, B. Y. Jiang, Y. J. Wang, X. Wang, X. H. Liu, S. C. Zou, *App. Surf. Sci.* **2006**, 252, 2938.
- [85] : D. Goldberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, *Carbon*, **2000**, 38, 2017.
- [86] : D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidization Engineering 2nd edition*, **1991**, Reed Publishing
- [87] : T. Xie, K. B. McAuley, J. C. C. Hsu, D. W. Bacon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 449.
- [88] : P. Serp, R. Feurer, R. Morancho, P. Kalck, *J. Catal.*, **1995**, 157, 294.
- [89] : J. C. Hierso, R. Feurer, P. Kalck, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 390.
- [90] : D. Venegoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, C. Vahlas, P. Kalck, *Carbon*, **2002**, 40, 1799.
- [91] : B. C. Liu, L. Z. Gao, Q. Liang, S. H. Tang, M. Z. Qu, Z. L. Yu, *Catal. Lett.*, **2001**, 71, 225.
- [92] : M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, G. G. Kuvnishov, L. M. Plyasova, *J. Catal.*, **1999**, 187, 77.

- [93] : S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 11186
- [94] : G. G. Kuvnishov, Y. I. Mogilnykh, D. G. Kuvnishov, M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, A. N. Salanov, N. A. Rudina, *Carbon*, **1999**, 37, 1239.
- [95] : A. Weidenkaff, S.G. Ebbinghaus, P. Mauron, A. Reller, Y. Zhang, A. Züttel, *Mat. Sci. Eng. C*, **2002**, 19, 119.
- [96] : P. Mauron, C. Emmenegger, P. Sudan, P. Wenger, S. Rentsch, A. Züttel, *Diamond Relat. Mat.* **2003**, 12, 780.
- [97] : B. C. Liu, L. Z. Gao, Q. Liang, S. H. Tang, M. Z. Qu, Z. L. Yu, *Chin. J. Chem.*, **2001**, 19, 983.
- [98] : H. Li, S. H. Tang, L. Z. Gao, B. C. Liu, Q. Liang, B. Zhang, Z. L. Yu, *J. Nat. Gas Chem.*, **2001**, 10, 203.
- [99] : M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, A. L. Chuvilin, G. G. Kuvnishov, *J. Catal.*, **2001**, 201, 183.
- [100] : M. Perez-Cabero, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *J. Catal.* **2003**, 215, 316.
- [101] : W. Qian, F. Wei, T. Liu, Z. W. Wang, H. Yu, G. Luo, L. Xiang, X. Deng, *AIChE J.* **2003**, 49, 619.
- [102] : Y. L. Li, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, J. Geng, B. Jhonson, A. H. Windle, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 384, 98.
- [103] : M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, G.G Kuvnishov, *App. Catal.* **2000**, 201, 61.
- [104] : Y. Wang, F. Wei, G. Gu, H. Yu, *Physica B*, **2002**, 323, 327.
- [105] : W. Qian, H. Yu, F. Wei, Q. Zhang, Z. Zhang, *Carbon*, **2002**, 40, 2961.
- [106] : W. Qian, L. Tang, W. Zhanwen, W. Fei, L. Zhifei, L. Guohua, L. Yongdan, *App. Catal. A : Gen.*, **2004**, 260, 223.
- [107] : Y. Wang, F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 364, 568.
- [108] : M. Corrias, B. Caussat, A. Ayral, J. Durand, Y. Kihn, Ph. Kalck, Ph. Serp, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 4475.
- [109] : A. Jess, C. Kern, K. Schrögel, A. Jung, W. Schütz, *Chemie Ingenieur Technik*, **2006**, 78, 94.
- [110] : J. X. Liu, Z. Ren, L. Y. Duan, Y. C. Xie, *Coll. Chem. Mol. Eng.*, **2004**, 62, 775.
- [111] : Q. Wang, G. Ning, F. Wei, G. Luo, *Material Research Society Symposium Proceedings*, **2004**, 785, 313.
- [112] : Y. Wang, P. P. Tang, X. M. Wu, G. D. Lin, H. B. Zhang, *Yingyong Huaxue*, **2005**, 22, 117.
- [113] : F. Chen, X. B. Zhang, Y. L. Sun, J. P. Cheng, Y. Li, *Wuji Cailiao Xuebao*, **2004**, 19, 931.
- [114] : Q. X. Liu, Y. Fang, *Spectrochimica Acta part A*, **2006**, 64, 296.

- [115]** : U. Arena, M. L. Mastellone, G. Camino, E. Boccaleri, *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 763.
- [116]** : R. Delville, *Synthèse des Nanotubes de Carbone : Recherche et Production Industrielle aux USA* (rapport de l'ambassade de France aux Etats-Unis), **2006**.
- [117]** : P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmind, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 313, 91.
- [118]** : <http://www.nanovip.com/directory/Nanotubes/index.php>
- [119]** : B. Louis, G. Gulino, R. Vieira, J. Amadou, T. Dintzer, S. Galvagno, G. Centi, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Catal. Today*, **2005**, 102-103, 23.
- [120]** : H. Kathyayini, I. Willems, A. Fonseca, J. B. Nagy, N. Nagaraju, *Catal. Commun.*, **2006**, 7, 140.
- [121]** : E. Couteau, K. Hernadi, J. W. Seo, L. Thien-Nga, Cs. Miko, R. Gaal, L. Forro, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 378, 9.
- [122]** : Y. L. Li, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, C. Singh, J. Geng, B. F. G. Johnson, A. H. Windle, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 5637.

Lire
la seconde partie
de la thèse